

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

Otimização Termoeconômica de Sistemas de Refrigeração do Processo de Produção de Etileno e Propileno

Autora: Francine de Mendonça Fábrega

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
da Universidade Estadual de
Campinas, como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia
Química.

Campinas - SP
Março de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F114o Fábrega, Francine de Mendonça
Otimização termoeconômica de sistemas de
refrigeração do processo de produção de etileno e
propileno / Francine de Mendonça Fábrega. --Campinas,
SP: [s.n.], 2010.

Orientador: José Vicente Hallak D'Angelo.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Otimização. 2. Etileno. 3. Exergia. 4.
Refrigeração. I. D'Angelo, José Vicente Hallak. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Thermoeconomic optimization of refrigeration systems of the
production process of ethylene and propylene

Palavras-chave em Inglês: Optimization, Ethylene, Exergy, Refrigeration

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

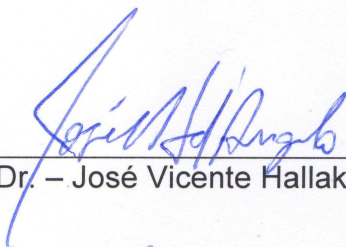
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Artur Zaghini Francesconi, Martin Aznar, Marcelo Modesto
da Silva, Song Won Park

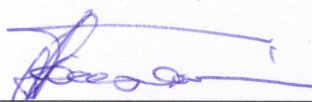
Data da defesa: 16/03/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

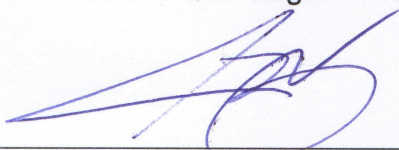
Tese de Doutorado defendida por Francine de Mendonça Fábrega e aprovada em 16 de Março de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



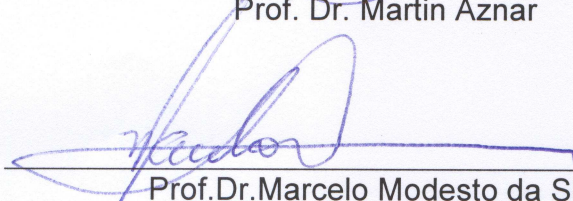
Prof. Dr. – José Vicente Hallak d'Angelo



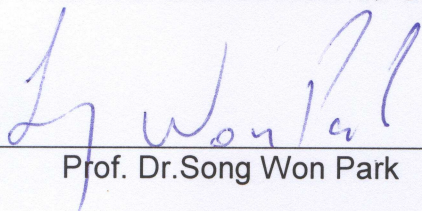
Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi



Prof. Dr. Martin Aznar

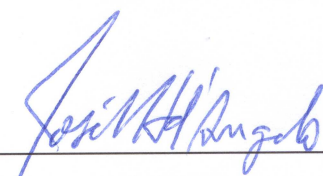


Prof.Dr.Marcelo Modesto da Silva



Prof. Dr.Song Won Park

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Francine de Mendonça Fábrega e aprovada em 16 de março de 2010 pela banca examinadora.



Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo (Orientador)

“Aos meus pais Francisco Luque Fábrega
(em memória) e Neuza de Mendonça
Fábrega”

Agradecimentos

À Deus.

Ao meu orientador José Vicente Hallak d' Angelo, pelo apoio e amizade.

Ao meu noivo Rodrigo Pasti, pelo amor, paciência e pelas aulas de otimização.

À aluna de iniciação científica Jakeline Santos Rossi.

À FEQ/UNICAMP.

Ao engenheiro químico Reinaldo Antônio Cardoso (Quattor), que forneceu as informações necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A indústria petroquímica é o setor industrial que utiliza como matéria prima derivados do petróleo, principalmente a nafta petroquímica, da qual se produzem substâncias como o etileno e propileno. Nesse processo industrial utilizam-se ciclos de refrigeração de larga escala que fornecem utilidades frias ao processo, em especial aos condensadores das colunas de destilação e destacam-se por serem grandes consumidores de energia, sendo de extrema importância que estes ciclos operem de forma otimizada visando a redução de custos. A Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC, localizada no Pólo Petroquímico de Capuava, em Santo André (SP) vem produzindo atualmente 700 mil t/ano de etileno, sendo umas das principais produtoras do setor. A fim de reduzir os custos de processos industriais, as análises exérgica e exergoeconômica seguidas da otimização termoeconômica são ferramentas que têm sido empregadas com sucesso. Neste trabalho, com o objetivo de otimizar o sistema de refrigeração que produz as utilidades frias, foi utilizado o simulador comercial Hysys® versão 3.2 para a simulação do processo produtivo e do ciclo de refrigeração, obtendo-se as grandezas termodinâmicas necessárias para o cálculo da análise exérgica. Aplicando a metodologia desenvolvida por Lozano e Valero (1993) foi possível calcular os custos de cada corrente do processo utilizando o software Matlab 7.0. A otimização do processo foi realizada utilizando-se a ferramenta Optimizer presente no próprio simulador. A função objetivo foi definida visando minimizar a exergia destruída no processo e o método de otimização utilizado foi o SQP (*Sequential Quadratic Programming*). Com a metodologia aplicada a exergia destruída foi reduzida em 19,95%. Em relação aos custos exérgicos foi obtida uma redução de 10,94% e os custos exergoeconômicos foram reduzidos em 6,45% (SQP) representando uma economia de 77000 R\$/h.

Palavras-chave: *etileno; exergia; otimização.*

Abstract

Petrochemical industries use many oil derivatives as raw materials, especially petrochemical naphtha, from which many chemicals, like ethylene and propylene, are obtained. The industrial process that produces these products uses large scale refrigeration cycles which generate the cold utilities streams used in the condensers of the distillation columns. These refrigeration cycles are great energy consumers, so it is very important that they operate in an optimized way in order to reduce operational costs. Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC, located at Capuava Petrochemical Pole in Santo André (São Paulo State) produces 700 thousand tons of ethylene per year and is one of the main producers of the petrochemical sector in Brazil. Exergetic and exergoeconomic analysis followed by a procedure of thermoeconomic optimization are a set of important tools used to improve industrial processes and they have been used successfully in many cases. In this work, aiming the optimization of the refrigeration system that generates the cold utilities for the process, a commercial simulator, Hysys© version 3.2, was used to simulate both the industrial process of ethylene and propylene production and the refrigeration cycles of the process, obtaining the thermodynamic properties of the streams present in the process, which are necessary for the exergetic analysis. Using the methodology developed by Lozano and Valero (1993) it was possible to calculate the costs of each process stream using software Matlab 7.0. The optimization of the process was performed using the *Optimizer* Tool available in the simulator, by defining an objective function to be minimized as being the total destroyed exergy in the process. The chosen optimization method was SQP (*Sequential Quadratic Programming*). With these tools and using the referred methodology, the total destroyed exergy in the process was reduced in 19.95%. Considering exergetic costs, a reduction of 10.94% was achieved and the exergoeconomic costs were reduced in 6.45%, representing an economy of 77000 R\$/h for the process.

Keywords: ethylene; exergy; simulation; optimization.

Sumário

Agradecimentos	ix
Resumo	xi
Abstract.....	xiii
Sumário.....	xv
Lista de Figuras	xviii
Lista de Tabelas	xx
Nomenclatura.....	xxi
1 Introdução	1
1.1 Justificativas do Trabalho	1
1.2 Objetivos.....	4
2 O Processo de Produção de Etileno e Propileno.....	5
2.1 Produção de Etileno e Propileno através da Pirólise de Hidrocarbonetos.....	6
2.2 Os produtos obtidos da pirólise da nafta.....	10
2.3 O Sistema de Refrigeração	11
3 A Exergia Aplicada a Processos Industriais Reais	14
3.1 Exergia.....	14
3.2 Análise Exergética.	17
3.3 A Eficiência Exergética.	20
3.4 Análise Exergoeconômica.	21
3.4.1 A Teoria do Custo Exergético.	23
3.4.1.1 O Custo Exergético.....	25
3.4.1.1.1 O Custo Exergético Unitário.	26
3.4.1.2 O Custo Exergoeconômico.....	26
3.4.1.2.1 Análise exergoeconômica para sistemas existentes.....	27
3.4.1.2.2 Custo Exergoeconômico Unitário.....	27
3.5 Otimização Termoeconômica.....	28
3.6 Trabalhos referentes aos tópicos deste capítulo.....	29
4 Pesquisa Operacional e Programação Matemática Aplicada a Processos Químicos Industriais	37

4.1	Breve Histórico.....	38
4.2	Pesquisa Operacional: Tomadas de Decisões em Problemas da Vida Real.	40
4.3	Programação Matemática: Modelagem e Métodos de Otimização.	43
4.3.1	Construção do Modelo.	43
4.3.2	Programação Não-Linear Irrestrita.....	46
4.3.3	Programação Não-Linear com Restrições.....	54
4.3.3.1	Programação Quadrática Seqüencial.....	55
4.3.3.2	Método Complex (Método de Box).	57
4.3.3.3	Método dos Quadrados Mínimos como Problema de Otimização.....	58
5	Metodologia.....	60
5.1	Simulação do processo de produção do etileno e propileno.....	61
5.2	Simulação do sistema de refrigeração.	62
5.3	Análise Exergética.	62
5.4	Análise Exergoeconômica.	63
5.5	Otimização termoeconômica.	63
6	Resultados e Discussões	64
6.1	Simulação do processo de produção de etileno e propileno.	64
6.2	Simulação do sistema de refrigeração utilizado no processo produtivo de etileno e propileno.....	70
6.3	Análise Exergética.....	74
6.4	Análise Exergoeconômica.	76
6.4.1	Custos Exergéticos.	83
6.4.1.1	Custos Exergéticos Unitários.	84
6.4.2	Custos Exergoeconômicos.	86
6.4.2.1	Custos Exergoeconômicos Unitários.	87
6.5	Novas Condições Operacionais Utilizando o Método Tentativa e Erro.....	89
6.5.1.	Análise Exergética.	89
6.5.2.	Custos Exergéticos.....	92
6.5.2.1.	Custos Exergéticos Unitários.....	93
6.5.3.	Custos Exergoeconômicos.....	94
6.5.3.1.	Custos Exergoeconômicos Unitários.....	96

6.6	Otimização Termoeconômica.....	96
6.6.1.	Análise Exergética.....	99
6.6.2.	Custos Exergéticos.....	101
6.6.2.1.	Custos Exergéticos Unitários.....	102
6.6.3.	Custos Exergoeconômicos.....	102
6.6.3.1.	Custos Exergoeconômicos Unitários.....	104
7	Conclusões.....	106
8	Sugestões para Trabalhos Futuros	108
9	Referências Bibliográficas.....	109
	Anexo A.....	118
	Anexo B.....	141
	Anexo C.....	150
	Anexo D.....	161

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC.	2
Figura 1.2 - Cadeia petroquímica de produtos gerados por indústrias	3
Figura 2.1 – Fluxograma da seção quente do processo de produção de etileno e propileno.....	7
Figura 2.2 - Fluxograma da seção fria do processo de produção de etileno e propileno.	9
Figura 2.3 - Distribuição da carga térmica e trabalho requerido do sistema de refrigeração: (a) carga térmica e (b) trabalho requerido (Gerhartz, 1987).	12
Figura 3.1- Analogia: Exergia. (Günther, 2008).	15
Figura 4.1 - Conceito de mínimo local e mínimo global definido dentro de um dado domínio da função.	47
Figura 4.2 – Função Quadrática.	49
Figura 5.1 - Etapas da metodologia estudada.	60
Figura 6.1 – Fluxograma da etapa do fracionamento criogênico para formação das quatro entradas de alimentação da demetanizadora.....	65
Figura 6.2 - Fluxograma da planta de produção de etileno e propileno utilizado na simulação. ...	67
Figura 6.3 – Ciclo de Etileno.....	71
Figura 6.4 – Ciclo de Propileno.....	73
Figura 6.5 – Distribuição da destruição de exergia no ciclo de refrigeração por equipamentos... 75	75
Figura 6.6 - Destruição de exergia: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.	75
Figura 6.7 – Custos Exergéticos por ciclo.....	84
Figura 6.8 - Custos Exergéticos por equipamento: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno. ...	84
Figura 6.9 – Custos Exergoeconômicos por ciclo.	86
Figura 6.10 - Custos Exergoeconômicos por equipamento: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.....	87
Figura 6.11 – Análise exérgica após aplicação de novas condições operacionais.	90
Figura 6.12 – Custos Exergéticos após aplicação de novas condições operacionais.	92
Figura 6.13 - Custos Exergéticos por equipamento após aplicação de novas condições operacionais para o ciclo de etileno.....	93
Figura 6.14 – Custos Exergoeconômicos após aplicação de novas condições operacionais.	95

Figura 6.15 - Custos Exergoeconômicos por equipamento após aplicação de novas condições operacionais para o ciclo de etileno.....	95
Figura 6.16 - Análise exergética após otimização do sistema de refrigeração: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.....	100
Figura 6.17 – Eficiência Exergética após otimização do sistema de refrigeração.	100
Figura 6.18 – Comparação dos custos exergéticos antes e após a otimização.	101
Figura 6.19 - Custos Exergéticos por equipamento após otimização: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.	101
Figura 6.20 - Comparação dos custos exergoeconômicos antes e após a otimização.	103
Figura 6.21 - Custos Exergoeconômicos por equipamento após otimização: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.....	104

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 - Composição da nafta craqueada a temperatura de 15°C e	65
Tabela 6.2 - Composição (fração molar), pressão e temperatura das correntes	66
Tabela 6.3 - Dados do processo – Industriais ⁽¹⁾ e simulados ⁽²⁾	67
Tabela 6.4 - Composição das correntes da demetanizadora.....	68
Tabela 6.5 - Composição das correntes da deetanizadora.....	68
Tabela 6.6 - Composição das correntes da separadora etileno etano	69
Tabela 6.7 - Composição das correntes da depropanizadora.....	69
Tabela 6.8 - Composição das correntes da separadora propano.....	69
Tabela 6.9 - Composição das correntes da debutanizadora.....	69
Tabela 6.10- Condições operacionais fornecidas pela Quattor para o ciclo de etileno.	70
Tabela 6.11 - Condições operacionais fornecidas pela Quattor para o ciclo de propileno.	72
Tabela 6.12 – Dados Industriais: vazão dos refrigerantes e potência dos compressores.	73
Tabela 6.13 – Custos Exergéticos Unitários.....	85
Tabela 6.14 – Custos Exergoeconômicos Unitários.....	88
Tabela 6.15 – Condições atuais e propostas para o misturador do ciclo de etileno.	90
Tabela 6.16 – Eficiência Exergética para o ciclo de etileno (condições atuais e propostas).....	91
Tabela 6.17 – Custos Exergéticos Unitários: Condições Atuais e Propostas.....	93
Tabela 6.18 - Custos Exergoeconômicos Unitários: Condições Atuais e Propostas.....	96
Tabela 6.19 – Condições Operacionais Atuais e Propostas com a Otimização.	99
Tabela 6.20 – Custos exergéticos unitários atuais e propostos após otimização.....	102
Tabela 6.21 - Custos exergoeconômicos unitários (R\$/MJ) atuais e propostos após otimização.	105

Nomenclatura

\dot{m}	vazão mássica (kg/h)
\dot{Q}	calor (kJ/h)
\dot{W}	trabalho (kJ/h)
ε	eficiência exergética
Ex	exergia (kJ/h)
E_C	energia cinética (J/s)
E_P	energia potencial (J/s)
h	entalpia específica (kJ/kg)
P	pressão (bar)
s	entropia específica (kJ/kg.K)
T	temperatura (K)
V	volume (m ³)
g	gravidade (m/s ²)
v	velocidade (m/s)
h	altura (m)
T_C	temperatura crítica (K)
P_C	pressão crítica (bar)
T_R	temperatura reduzida ($=T/T_C$) (K)
R	constante universal dos gases ideais = 8,314472 (J)/(K·mol)
ν	volume molar (L/mol)
ω	fator acêntrico

Ex^*	custo exergético (kJ/h)
\dot{C}	custo exergoeconômico (R\$/h)
k	custo exergético unitário
c	custo exergoeconômico unitário (R\$/MJ)
C	custo (R\$)
A	matriz de incidência
\mathbf{x}	vetor de resultados
\mathbf{b}	vetor de incógnitas
Z	fator exergoeconômico (R\$/h)

Subscritos

o	estado de referência
cin	cinética
$comp$	compressor
$comb$	combustível
vc	volume de controle
D	destruída
e	corrente de entrada
f	física
mix	misturador
pot	potential
qui	química
i	corrente de saída
val	valvula
E	evaporador

1 Introdução

Neste capítulo será apresentada uma introdução teórica sobre a indústria petroquímica, especificamente sobre a produção de etileno e propileno e sua necessidade de operar com um sistema de refrigeração de larga escala, grande consumidor de energia, que motivou este estudo baseado em técnicas que combinam a termodinâmica com a economia visando redução de custos e redução do consumo energético.

1.1 Justificativas do Trabalho

A indústria petroquímica caracteriza-se por utilizar um derivado de petróleo (a nafta) ou o gás natural como matérias-primas básicas para produzir diversos produtos que são essenciais à vida humana, sob vários aspectos. Dentre estes produtos, o etileno é um dos que ocupa maior destaque. No ano de 2009, 60% da produção mundial de etileno utilizaram a nafta como matéria-prima e no Brasil este percentual foi de 90% (ABIQUIM, 2009), sendo utilizada na produção de 3,6 milhões de toneladas por ano, das quais 36% correspondem à produção da Petroquímica União S/A (PQU), hoje Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC, localizada no Pólo Petroquímico de Capuava, em Santo André (SP).

O processo de produção de etileno e propileno da Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC, Figura 1.1, foi escolhido para a aplicação da metodologia desenvolvida neste trabalho por ocupar uma posição entre as 20 maiores indústrias petroquímica do país, com faturamento anual estimado em R\$ 9 bilhões produzindo atualmente 700 mil t/ano de etileno. Suas cadeias produtivas integradas de primeira e segunda geração envolvem a produção de petroquímicos básicos (etileno, propileno, etc.) e resinas termoplásticas (polietilenos e polipropileno), permitindo à Quattor oferecer um portfólio completo de produtos.

É importante destacar que a Quattor é fruto da união de ativos da UNIPAR e da Petrobras, sendo atualmente formada pelo conjunto de 5 empresas, Quattor Participações S.A., Quattor Químicos Básicos S.A. (ex-Petroquímica União S.A.), Quattor Petroquímica S.A. (ex-Suzano Petroquímica S.A.), Polietilenos União S.A. e Rio Polímeros S.A.. A Quattor opera com tecnologias que permitem flexibilidade no uso de matérias-primas: nafta ou gás-natural e, agora,

passa a operar de forma inédita no país, com o gás de refinaria, proveniente da REVAP, localizada em São José dos Campos/SP.



Figura 1.1 - Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC.

A cadeia de produtos petroquímicos é tradicionalmente dividida em três gerações. Como pode ser observado na Figura 1.2, a indústria petroquímica de primeira geração tem como principais produtos o etileno e o propileno, que são utilizados pelas indústrias químicas de segunda geração para a produção de produtos como polietileno, polipropileno, entre outros. A terceira geração é a indústria de transformação que utiliza os produtos da segunda geração como matéria-prima. Neste segmento, é produzido o produto que é entregue ao consumidor final sob a forma de filmes, embalagens, revestimentos, borrachas, solventes, fibras sintéticas, brinquedos, resinas, etc.

Os processos de produção de etileno e propileno necessitam de sistemas de refrigeração que são responsáveis pela liquefação de gases comprimidos e principalmente para fornecer utilidades criogênicas aos condensadores das diversas colunas de destilação presentes no processo. Devido às substâncias terem um ponto de ebulição muito baixo, temperaturas da ordem de -100°C estão presentes no processo.

Destaca-se que estas etapas de compressão e refrigeração são grandes consumidoras de energia, demonstrando assim a importância de buscar operar estes sistemas de forma otimizada. O dimensionamento e a seleção de equipamentos de um sistema de refrigeração são determinados

em condições de operação pré-definidas como, por exemplo, a carga térmica e as temperaturas de operação de acordo com a aplicação e o fluido refrigerante utilizado. Entretanto, as oscilações em relação a estas condições podem ocasionar uma sub ou super utilização do sistema, gerando maiores custos de energia num regime real de operação.

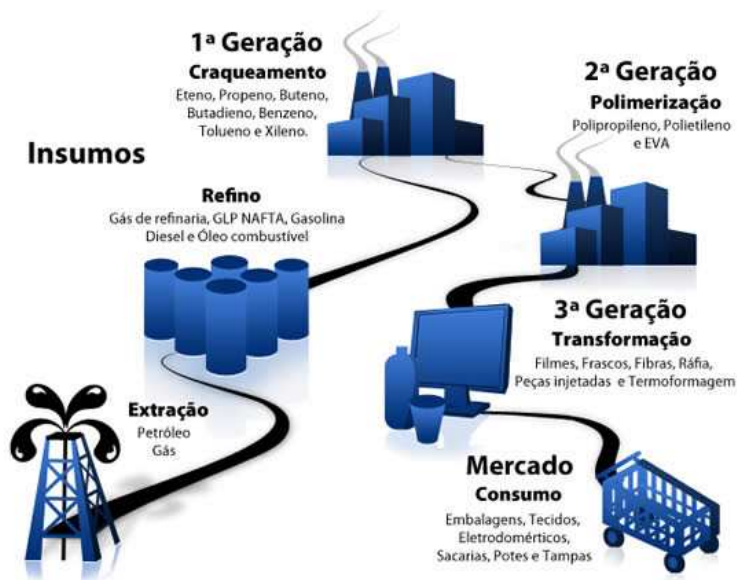


Figura 1.2 - Cadeia petroquímica de produtos gerados por indústrias de primeira e segunda gerações (Quattor, 2009).

Para a realização deste trabalho, foram utilizados dados industriais reais da planta de produção de etileno e propileno, bem como de seus sistemas de refrigeração, que foram cedidos pela empresa Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC.

Neste contexto, o presente trabalho visa realizar análises exergéticas e exergoeconômicas do sistema de refrigeração, bem como sua otimização termoeconômica, com o objetivo de minimizar a destruição de exergia, irreversibilidades e custos deste sistema, implementando uma metodologia de otimização termoeconômica, visando condições operacionais que levem a um custo mínimo do sistema de refrigeração como um todo.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem, como objetivo global, propor uma metodologia de otimização termoeconômica para sistemas de refrigeração reais utilizados em plantas de produção de etileno e propileno, determinando as condições operacionais do sistema de refrigeração, de forma a minimizar a exergia destruída (irreversibilidades) e os custos destes sistemas. Como objetivos específicos desta tese de doutorado, tem-se:

- Simulação e validação do processo: simular e validar o processo de produção de etileno e propileno, bem como seu sistema de refrigeração utilizando configuração e dados industriais da empresa Quattor Químicos Básicos S.A.
- Análise exergética: avaliação da magnitude da parcela de exergia destruída em relação à exergia fornecida ao sistema de refrigeração, determinando as principais irreversibilidades encontradas e mostrando possibilidade de melhoria do processo;
- Análise exergoeconômica: calcular os custos exergéticos e exergoeconômicos associados à destruição de exergia, avaliar os custos de produção de cada corrente do processo e tornar viáveis estudos de otimização e de melhoramentos, aplicando a metodologia TCE - Teoria do Custo Exergético desenvolvida por Lozano e Valero (1993).
- Otimização termoeconômica: identificadas as reais perdas de exergia do processo, definir a função objetivo para reduzir a destruição exergética, aplicar métodos de otimização da ferramenta *Optimizer* presente no próprio simulador.

Uma vez apresentados os objetivos deste trabalho, no Capítulo 2 é descrito mais detalhadamente o processo de produção de etileno e propileno. No Capítulo 3 são mostrados os principais conceitos e equações termodinâmicas necessários ao desenvolvimento do trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os métodos de otimização necessários para o entendimento e aplicação neste trabalho. A metodologia adotada neste trabalho é detalhada no Capítulo 5. Os resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 6. Em seguida, no Capítulo 7, as conclusões obtidas neste trabalho são apresentadas e, finalmente, no Capítulo 8, apresenta-se as sugestões para trabalhos futuros.

2 O Processo de Produção de Etileno e Propileno

O crescimento da indústria petroquímica está relacionado com a expansão das indústrias produtoras de plástico, fibras sintéticas, detergentes e muitos outros produtos da química orgânica, exigindo maiores quantidades de hidrocarbonetos como matérias-primas a cada ano.

Todo o ciclo de fabricação do plástico é desencadeado, principalmente, pelo petróleo e pelo gás natural. A partir da extração e do refino do óleo bruto e da extração do gás natural, obtém-se as principais matérias-primas das centrais petroquímicas: a nafta e o gás natural.

Etileno e propileno, obtidos a partir da pirólise de nafta, são dois dos produtos mais importantes para as indústrias petroquímicas de primeira geração. Hoje em dia, quase 60% da produção mundial de etileno utilizam a nafta como matéria-prima e no Brasil esse percentual é de 90% (Abiquim, 2009). A produção mundial de etileno equivale a 3,7 milhões de toneladas por ano e 36% destes são produzidos pela Quattor Químicos Básicos (ex - Petroquímica União - PQU), localizada no Pólo Petroquímico de Capuava, em Santo André (Brasil).

O etileno, o mais importante petroquímico básico em volume de produção, cuja capacidade atual de produção mundial é aproximadamente de 116 milhões de toneladas, é utilizado na fabricação de produtos químicos, destacando os polietilenos (de alta e baixa densidade), petroquímicos de segunda geração que, juntos, respondem por quase 60% do mercado total de etileno, sendo o restante usado na produção de óxido de etileno, dicloroetano, etilbenzeno etc.

O propileno, segundo petroquímico básico em volume de produção (73 milhões de toneladas consumidas mundialmente em 2007), pode ser usado na fabricação tanto de compostos para combustíveis automotivos quanto de produtos químicos, como o polipropileno, ácido acrílico/acrilatos, acrilonitrila e óxido de propileno. É quase sempre um subproduto, seja do refino do petróleo ou da produção de etileno pela pirólise da nafta e do etano (um terço do propeno existente).

2.1 Produção de Etileno e Propileno através da Pirólise de Hidrocarbonetos

O etileno é produzido principalmente através da pirólise de hidrocarbonetos e tem várias alternativas tecnológicas, embora as mais tradicionais sejam com base na nafta, etano e gás natural. No caso do propileno, o principal processo é também a pirólise, além da recuperação de correntes de refinaria e, mais recentemente, desidrogenação do propano. O processo de produção de etileno e propileno descrito neste capítulo e utilizado no presente trabalho foi baseado em Chauvel e Lefebvre (1989) e Gerhartz (1987).

A nafta craqueada produz principalmente o etileno, mas também o propileno e outros produtos secundários. Dependendo da matéria-prima empregada, um corte C_4 rico em butadieno e um corte C_5^+ com um teor elevado de aromáticos, especialmente o benzeno, também podem ser produzidos. A complexidade da planta *steam-cracking* está relacionada com o tipo de matéria-prima tratada. Entre as várias alternativas, no entanto, a escolha da nafta petroquímica oferece um estudo de caso mais representativo.

O termo nafta é usado para designar um corte de petróleo no qual os componentes mais leves têm cinco átomos de carbono e o ponto final de ebulição é bastante elevado alcançando aproximadamente 200 °C. De acordo com suas temperaturas de destilação, é feita uma distinção entre *short* naftas, cujo ponto final de ebulição varia de 100-140 °C, e *long* naftas, cujo ponto final de ebulição a cerca de 200 a 220 °C.

No seu conjunto, uma instalação *steam-cracking* compreende duas seções principais: uma chamada seção quente, onde a matéria-prima é pirolisada e o efluente condicionado, e uma seção chamada fria, onde os produtos formados na seção quente são separados e purificados.

A Figura 2.1 mostra um fluxograma da seção quente do processo de etileno e propileno utilizando a nafta como matéria-prima. O processo inicia quando a matéria-prima (nafta) entra na seção quente da unidade através da zona de convecção do forno, onde é pré-aquecida e então misturada com vapor que também é pré-aquecido nesta zona. Os hidrocarbonetos e a água passam pela zona de radiação do forno, onde ocorre um aumento rápido da temperatura e reações de pirólise ocorrem. Na saída do forno, para evitar qualquer reação subsequente, os efluentes passam por um rápido resfriamento, geralmente realizado em duas etapas: uma com água, seguido de uma utilizando o resíduo pesado, subproduto da pirólise.

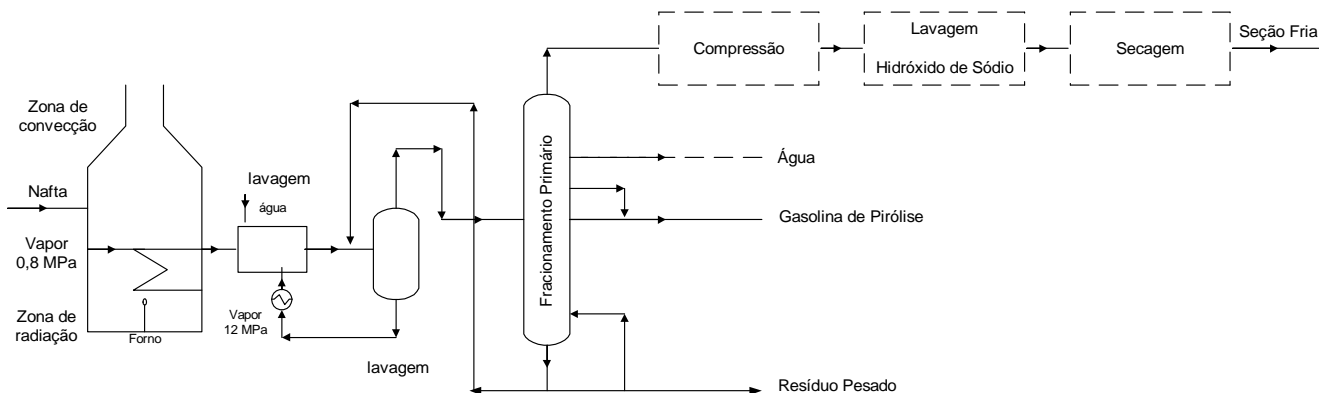


Figura 2.1 – Fluxograma da seção quente do processo de produção de etileno e propileno.

Os efluentes são então transferidos para uma coluna de fracionamento primário, que separa um resíduo pesado no fundo, uma fração de gasolina e água em saídas laterais, enquanto os produtos leves da pirólise saem pelo topo da coluna em forma de gás.

Após o fracionamento primário, é necessário que o gás seja comprimido a uma pressão de 3200-3800 kPa. Alguma condensação ocorre durante a compressão, e nos estágios posteriores, os gases ácidos e o acetileno podem ser removidos. A compressão é realizada tipicamente por um compressor centrífugo em quatro a seis estágios com refrigeração entre eles.

Refrigeração entre os estágios de compressão e controladores de temperatura mantêm o gás craqueado com temperatura abaixo de 100 °C para prevenir a polimerização das olefinas e consequentemente depósito de sujeiras nos equipamentos. Essa refrigeração emprega geralmente água de refrigeração, mas o estágio final usa tipicamente a água e propileno como refrigerante.

O primeiro estágio de sucção do compressor é mantido normalmente um tanto acima da pressão atmosférica para impedir a entrada de oxigênio. A pressão de operação é definida considerando o equilíbrio econômico. A pressão de descarga de compressor é ajustada pela escolha do refrigerante de modo que o metano condense no condensador da demetanizadora. A temperatura de condensação varia de acordo com relação hidrogênio-metano. A pressão da descarga utilizando etileno como refrigerante é em torno de -100 °C, e a pressão é normalmente de 3200-3800 kPa.

Encerrada a compressão, o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio são removidos do gás. O gás ácido é removido geralmente antes do último estágio da compressão. O dióxido de carbono é removido porque pode se congelar na temperatura baixa do trocador de calor e na

demetanizadora. O dióxido de carbono pode também ser absorvido no etileno, afetando a qualidade de produto. O sulfeto de hidrogênio é corrosivo. Estes gases ácidos são lavados com hidróxido de sódio.

Nessa etapa do processo, o gás craqueado está saturado com água e essa umidade deve ser removida antes do fracionamento, para impedir a formação dos hidratos e do gelo. Tipicamente, isto é realizado através da adsorção em peneira molecular.

O gás seco é condensado pelo sistema de refrigeração, que é um grande consumidor de energia e também necessita de um alto custo de investimento e pelo produto de baixa temperatura. O tipo de refrigerante, o número de níveis de refrigeração e o projeto do sistema de refrigeração e trocadores de calor dependem da temperatura e da pressão requeridas pelo equipamento de fracionamento.

A nafta craqueada condensada entra então na seção fria do processo para ser fracionada, obtendo os produtos desejados. A seção fria é formada, principalmente, por 6 colunas de destilação as quais podem ser observadas através do fluxograma mostrado na Figura 2.2.

A demetanizadora separa o metano e o hidrogênio pelo topo da coluna dos componentes C_2 e mais pesados, que saem pelo fundo da coluna. O metano é usado tipicamente como combustível na planta ou vendido; os componentes que saem pelo fundo da coluna demetanizadora continuam no processo e seguem para a coluna deetanizadora. A demetanização consome a maior quantidade de energia do sistema de refrigeração.

A coluna deetanizadora separa o acetileno, o etileno, e o etano dos componentes C_3^+ . A deetanizadora é geralmente a terceira maior usuária de energia do sistema de refrigeração. A depropanizadora separa o propano, o propileno e o propadieno das frações C_4^+ . É a coluna que requer menos refrigeração por causa de sua temperatura de operação mais alta que as outras.

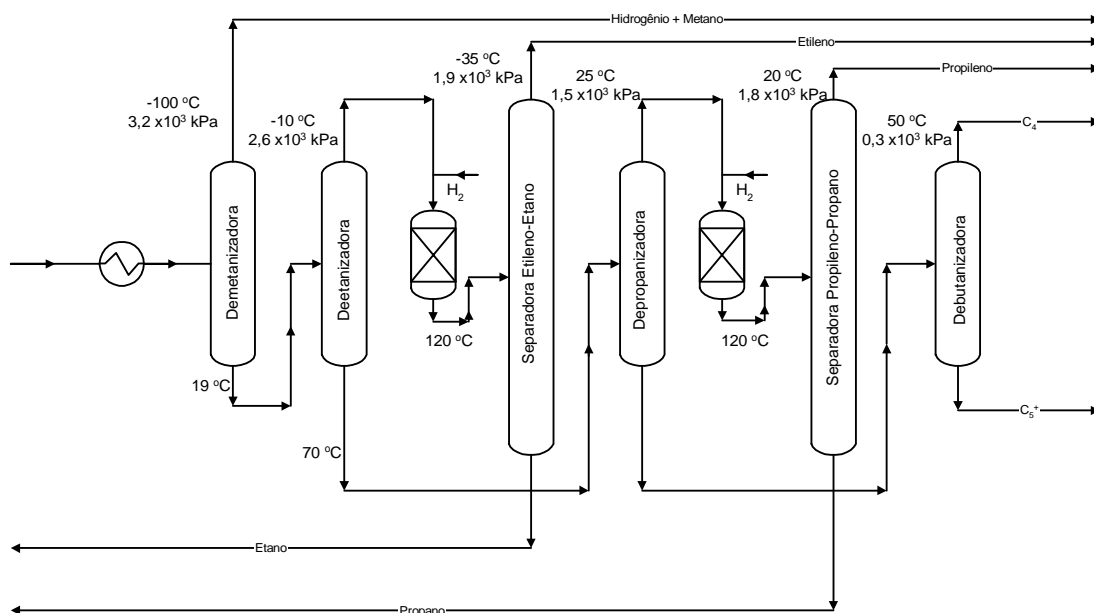


Figura 2.2 - Fluxograma da seção fria do processo de produção de etileno e propileno.

A corrente que sai pelo fundo da depropanizadora segue para a coluna debutanizadora que separa os componentes C_4 pelo topo da coluna, dos componentes C_5 que saem pelo fundo da coluna.

As correntes de topo da deetanizadora e da depropanizadora seguem para um processo de hidrogenação. Essa etapa do processo é necessária porque a corrente C_2 é rica em acetileno e a corrente C_3 rica em propadieno. Existem plantas que retiram esses produtos para serem vendidos comercialmente, mas no processo estudado esses compostos passam por uma reação que ocorre em um reator de leito empacotado com catalisador, onde reagem com uma corrente de hidrogênio e se convertem em etileno e propileno, seguindo para suas colunas separadoras.

A coluna que realiza a separação C_2 separa o etileno como produto de topo de alta pureza ($> 99,9\%$) do etano. Este fracionamento é considerado difícil, e exige eficiência do sistema de refrigeração, pois o refluxo precisa ter vazão elevada e temperatura baixa é requerida.

A coluna de fracionamento de propileno separa o propileno do propano com pureza de 90-92%, que é vendido. O propileno também é obtido com grande pureza ($> 99,8\%$). Esta separação requer de 100 a 300 estágios e uma relação de refluxo de 12 a 20 por causa dos pontos de ebulição próximos do propileno e do propano.

2.2 Os produtos obtidos da pirólise da nafta

Os mercados locais e a quantidade de plantas produtoras de etileno integradas com refinarias ou complexos petroquímicos influenciam nos produtos desejados e nas matérias-primas mais usadas. Como já mencionado neste capítulo os principais produtos gerados através da pirólise da nafta são o etileno e o propileno, porém muitos outros tipos de sub-produtos podem ser produzidos.

Os principais sub-produtos deste processo são:

- O acetileno e propadieno (C_2 e C_3) restante da hidrogenação do etano, etileno, propano, e propileno podem ser reciclados/recuperados do processo.
- Os compostos aromáticos (várias frações) podem ser recuperados.
- As olefinas C_4 podem ser refinadas para o butadieno, o butileno, o isobutileno, ou as misturas.
- As olefinas C_5 podem ser recuperadas e refinadas para produzir o isopreno e ciclopentadieno.
- O etano pode ser usado como matéria-prima para outros produtos ou como combustível.
- O óleo combustível é usado para produzir coque ou carbono.
- O hidrogênio é vendido ou usado como o combustível na planta.
- O metano é usado como o combustível ou vendido.
- O naftaleno é recuperado para a venda.
- O propano é utilizado como matéria-prima para outros produtos ou como combustível.
- O propileno é vendido em várias classes.
- A gasolina de pirólise é vendida como a gasolina de motor ou usada como matéria-prima para a produção dos compostos aromáticos.
- O piche é vendido como combustível, usado como matéria-prima para produção de coque, ou diluído com hidrocarbonetos produzir resinas.
- O enxofre é recuperado em algumas plantas e vendido.

2.3 O Sistema de Refrigeração

As indústrias química, petroquímica, de refino de petróleo e farmacêutica utilizam sistemas de refrigeração de grande porte. Dentre as operações que normalmente exigem refrigeração, podem ser citadas as seguintes (Stoecker e Saiz Jabardo, 2002): separação e/ou condensação de gases; cristalização; controle de pressão de vasos de armazenamento e remoção de calor de reação. As indústrias de alimentos e bebidas também utilizam sistemas de refrigeração em diversas aplicações, em especial no armazenamento e transporte de produtos. Também as indústrias de manufatura empregam freqüentemente a refrigeração em processos de usinagem e conformação de metais.

O sistema de refrigeração, em plantas do etileno e propileno, é importante e possui um custo alto, sendo vital sua otimização no projeto de planta, além de ser bastante complexo. Tipicamente, dois ciclos de refrigeração diferentes são empregados, isto é, etileno e propileno, cada um produz de duas a cinco temperaturas diferentes. Os circuitos são fechados e separados protegendo a pureza dos produtos e dos refrigerantes. As temperaturas dos refrigerantes são escolhidas de modo a satisfazer as necessidades da planta. Etileno, propeno e propano são usados como refrigerantes por causa de suas propriedades físicas e disponibilidade na planta do etileno.

A Quattor Químicos Básicos S.A. possui um sistema de refrigeração constituído por diversos equipamentos como: compressores, válvulas, evaporadores, trocadores e calor, separadores, entre outros. É importante comentar que atualmente os processos da empresa são avaliados utilizando-se somente a análise energética que envolve apenas os conceitos da Primeira Lei da Termodinâmica, este trabalho visou a aplicação de técnicas que combinam a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica, avaliando assim os conceitos da degradação da energia. Também é importante frisar que na bibliografia há carência da aplicação da metodologia em questão em processos reais e complexos como o sistema de refrigeração mencionado.

Assim sendo, a melhoria, otimização e controle de sistemas de refrigeração deste tipo é um aspecto crucial. Uma análise teórica de um sistema térmico, para ser confiável, deve ser capaz de representar o mais fielmente possível a realidade relacionada aos processos de transferência de calor e escoamento de fluidos, que ocorrem na instalação. Visando um melhor desempenho dos sistemas de refrigeração é necessário buscar a minimização das irreversibilidades termodinâmicas provenientes da transferência de calor, escoamento de fluidos e transferência de massa.

A Figura 2.3 mostra a carga térmica e o trabalho requerido do sistema de refrigeração pelas principais colunas de destilação da planta de etileno e propileno. Pode-se observar que a coluna demetanizadora, que utiliza etileno como refrigerante, requer maior trabalho por unidade de refrigeração sendo de 41% e o calor absorvido pelo sistema de refrigeração de etileno é de 50% do trabalho. Já as colunas deetanizadora e separadora C₂, que utilizam propileno como refrigerante, necessitam de menores quantidades de calor e trabalho pois requerem temperaturas um pouco mais elevadas.

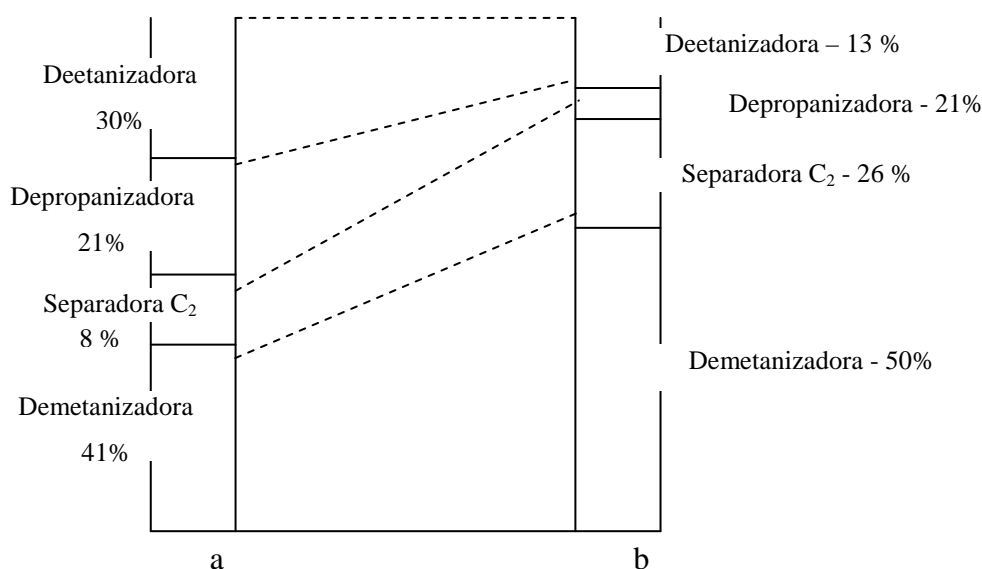


Figura 2.3 - Distribuição da carga térmica e trabalho requerido do sistema de refrigeração: (a) carga térmica e (b) trabalho requerido (Gerhartz, 1987).

O sistema possui muitos equipamentos, entre eles compressores, separadores, válvulas e trocadores de calor. Os refrigerantes são geralmente comprimidos de 1600 a 2000 kPa em múltiplos estágios, seguidos pela expansão para gerar uma temperatura mais baixa e, dentre as possibilidades a serem utilizadas na planta, o etileno é o mais caro, contudo é mais adequado às faixas de temperatura necessárias para o bom funcionamento da planta, atendendo temperaturas de -40 a -100 °C.

O ciclo de refrigeração de etileno proporciona a utilidade mais fria no processo, com temperaturas de aproximadamente -100 °C. O compressor de etileno consiste em três estágios de

compressão. No exemplo dado por Gerhartz (1987), o vapor de etileno da última etapa de compressão é resfriado e condensado com dois níveis de refrigeração de propileno e se torna disponível para ser utilizado na refrigeração após a expansão adiabática a $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$. O refrigerante é resfriado até $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde fornece a utilidade fria para o condensador da coluna demetanizadora.

O ciclo de refrigeração de propileno produz quatro níveis diferentes de temperatura para o processo, sendo o compressor composto por quatro estágios de compressão. Vapor de propileno é retirado do terceiro estágio para fornecer refrigeração ao condensador da deetenizadora e retirado do quarto estágio para o condensador da coluna separadora de C_2 . Os ciclos de refrigeração também fornecem utilidades frias para os chillers que condensam a nafta craqueada antes do início do fracionamento.

A otimização do sistema de refrigeração é feita considerando custos importantes relacionados à energia, facilidade da operação do processo, exigências do controle de qualidade do produto e dos co-produtos, segurança, e entre outros fatores. Desde os anos 70, os aumentos dos custos de energia conduziram as indústrias a uma redução do consumo em 50%. Porém, ainda é necessário que a redução continue sendo feita nesses processos.

Como poderá ser visto no Capítulo 3, a análise exergética é uma ferramenta adequada para ser utilizada em conjunto com uma metodologia de otimização, pois oferece a possibilidade de localizar e quantificar os recursos energéticos disponíveis no processo permitindo tomar medidas visando a sua otimização e apresenta, também, características aplicadas aos estudos das ciências econômicas.

3 A Exergia Aplicada a Processos Industriais Reais

Neste Capítulo são apresentados conceitos termodinâmicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Exergia.

A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece que a energia é conservada em qualquer dispositivo ou processo, não podendo ser destruída, apenas transformada ou transferida. Segundo Tsatsaronis e Valero (1989) uma análise baseada na Primeira Lei da Termodinâmica (análise energética) geralmente falha em identificar as perdas da qualidade da energia ou o uso ineficiente dos insumos, os quais podem ser quantificados pela Segunda Lei da Termodinâmica.

A exergia é definida como a quantidade máxima de trabalho que um sistema pode desenvolver quando é trazido para um estado de equilíbrio termodinâmico com o ambiente (Kotas, 1985). O estado do ambiente é usualmente chamado de estado de referência.

Para melhor compreensão do conceito de exergia, pode-se considerar a Figura 3.1 como uma analogia: um tubo de creme dental. É necessário apertá-lo para conseguir o que realmente precisa, o creme dental. Quando você apertar o tubo (= conduzir qualquer processo), o creme (exergia =) sai, mas não será possível colocar o creme de volta no tubo. Quando todo creme tiver sido utilizado (= exergia) só existirá o tubo em si. Nestas circunstâncias, a palavra entropia aparece. Na figura é representada uma depressão no tubo. Quando o tudo é apertado, as depressões (= entropia) vão aumentar. A entropia de um sistema aumenta quando a exergia se perde, mas a depressão não é o negativo do creme (não é possível utilizar a depressão para escovar os dentes). A entropia não é o negativo da exergia, mas uma outra descrição do sistema (Günther, 2008).



Figura 3.1- Analogia: Exergia. (Günther, 2008).

Todos os processos reais são irreversíveis, conseqüentemente haverá sempre uma perda (destruição) de exergia e produção de entropia (Jørgensen e Svirezhev, 2004). Então conforme a Segunda Lei da Termodinâmica, considerando a exergia, todos os processos reais são irreversíveis implicando que a destruição de exergia é inevitável. Exergia não é conservada em processos reais, diferentemente da energia que é conservada para todos os processos de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica. A exergia destruída representa a real degradação de energia e que não pode ser identificada através de um balanço energético (Tsatsaronis, 1993).

A exergia pode ser dividida em quatro componentes: física, química, potencial e cinética, como apresentado pela Equação (3.1). A exergia física corresponde ao máximo trabalho teórico que pode ser obtido de um sistema ao sair de seu estado inicial e atingir um estado de equilíbrio mecânico e térmico com o ambiente em condições específicas (T_0 , P_0). As componentes cinética e potencial estão relacionadas ao movimento e à posição do sistema e, quando este encontra-se parado e no mesmo nível do ambiente, podem-se excluir estas duas componentes da equação, igualando-as a zero, caso contrário as energias potencial e cinética podem ser integralmente convertidas em outras formas de trabalhos, considerando-as, portanto, iguais às componentes potencial e cinética da exergia, respectivamente. A exergia química é considerada para casos em que o sistema não se encontra em equilíbrio químico com o ambiente, ou seja, caso haja reações químicas ou mudanças de composição (Bejan *et al.*, 1996).

$$Ex = Ex_f + Ex_{qui} + Ex_{pot} + Ex_{cin} \quad (3.1)$$

na qual: Ex_f = exergia física; Ex_{qui} = exergia química, Ex_{cin} = exergia cinética e Ex_{pot} = exergia potencial.

No presente trabalho será considerada apenas a componente física da exergia, visto que o sistema de refrigeração em estudo não apresenta movimento nem mudança de posição com relação ao ambiente e nem apresenta reações químicas, mudanças de composição e variação de temperatura e pressão. A exergia física para uma corrente de processo é representada pela Equação (3.2) (Moran e Shapiro, 2007).

$$Ex_f = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \quad (3.2)$$

na qual h_0 e s_0 são a entalpia e a entropia da substância avaliada nas condições do estado de referência do ambiente ($T_0 = 25^\circ\text{C}$ e $P_0 = 1\text{ bar}$) e h e s são a entalpia e a entropia da corrente de processo nas condições de operação. Como se pode observar, a exergia física independe da composição química do estado de referência (ambiente). A exergia física pode ser ainda dividida em duas componentes, uma devida à pressão e outra devida à temperatura.

A exergia é similar à energia de Gibbs, porém elas possuem significados diferentes. A energia de Gibbs é uma função de estado que depende somente das grandezas do sistema, já a exergia depende também da pressão e temperatura do ambiente.

Kotas (1985) ressalta que uma das principais vantagens do conceito de exergia é oferecer meios para se calcular numericamente as irreversibilidades associadas aos processos. Os vários fluxos que interagem com o volume de controle podem ser na forma de trabalho, calor ou matéria.

Todas as irreversibilidades estão localizadas dentro do sistema de interesse e de suas vizinhanças. As irreversibilidades internas localizam-se no sistema, ou seja, dentro dos limites onde se dá o processo principal. Já as irreversibilidades externas localizam-se nas vizinhanças imediatas do sistema considerando-se que o ambiente é livre de irreversibilidades (Moran e Sciubba, 1994).

Em sistemas de refrigeração, a exergia destruída é calculada por meio de um balanço de exergia para cada componente do sistema. Diferente o contrário do balanço de energia, no balanço de exergia sempre ocorre uma taxa de entrada maior do que aquela de saída, sendo que esta diferença é definida como uma destruição de exergia do subsistema analisado. Estas perdas devem ser reduzidas para aumentar a eficiência termodinâmica do sistema. Este balanço de exergia é realizado através da análise exergética.

3.2 Análise Exergética.

Quando uma análise exergética é realizada em uma planta, como em uma indústria petroquímica ou em uma unidade de refrigeração de grande porte, as “imperfeições termodinâmicas” podem ser quantificadas através da destruição de exergia, que é o desperdício de trabalho ou de potencial para a produção de trabalho. Como a energia, exergia pode ser transferida através da fronteira de um sistema. Para cada tipo de transferência de energia há uma transferência de exergia correspondente. Em particular, a análise exergética leva em conta os diferentes valores termodinâmicos de trabalho e calor. A transferência de exergia associada ao trabalho de eixo é igual ao trabalho de eixo. A transferência de exergia associada à transferência de calor, no entanto, depende do nível de temperatura em que ocorre em relação à temperatura do ambiente.

A principal função da análise exergética é encontrar as causas das perdas de qualidade da energia dos processos térmicos e estimar a sua magnitude. Esta análise leva a um melhor entendimento da influência da análise termodinâmica com respeito à eficiência do processo, permitindo também uma comparação dos diferentes fatores termodinâmicos e a determinação da forma efetiva de otimizar o processo em consideração (Szargut *et al.*, 1988).

A importância de se desenvolverem sistemas térmicos que utilizem eficientemente recursos energéticos não-renováveis, como petróleo, gás natural e carvão, é evidente. O método da análise de exergia é particularmente apropriado para maximizar o objetivo de um uso mais eficiente de energia, já que ele permite a determinação de rejeitos e perdas em termos de sua localização, tipo e valores reais. Essas informações podem ser utilizadas no projeto de sistemas térmicos, mas também na indicação de esforços para a redução de fontes de ineficiências em sistemas já construídos e na avaliação do custo de sistemas.

É importante frisar que análise exergética não é um substituto da análise energética, mas sim um complemento importante, principalmente quando são analisados sistemas térmicos novos e complexos.

O balanço de exergia é similar ao balanço de energia, mas tem uma diferença fundamental: enquanto o balanço de energia é baseado na lei de conservação de energia, o balanço de exergia é baseado na lei de degradação da qualidade da energia. Entende-se degradação da qualidade da exergia como sendo equivalente às perdas irreversíveis devido a todos os processos reais serem irreversíveis (Kotas, 1985). Um balanço de exergia aplicado a um processo ou a uma planta completa nos informa o quanto de potencial de trabalho útil, ou exergia, fornecida como uma entrada para o sistema sob consideração, foi consumida (perdida) no processo. A perda de exergia, ou irreversibilidade, fornece uma medida quantitativa geral da ineficiência do processo. A análise dos diversos componentes de uma planta fornece a distribuição de irreversibilidades nos componentes dessa planta, facilitando o estudo e análise dos componentes que mais contribuem para sua ineficiência.

Segundo Kotas (1985), os casos mais comuns de destruição de exergia são: o atrito (incluindo a perda associada ao escoamento de fluidos em tubos e canais), mistura de fluxos de matéria em estados termodinâmicos diferentes e transferência de calor por diferença finita de temperatura, como ocorre entre gases quentes e a água a ser vaporizada na caldeira. Kotas (1985) aponta ainda como causa mais comum da destruição da exergia o fluxo de calor que sai do sistema para o ambiente, ou saída de massa com grande exergia do sistema para o ambiente, sem geração de trabalho mecânico, ou outro aproveitamento da energia cedida para o ambiente.

Ao contrário do critério tradicional de desempenho, o conceito de irreversibilidade é fortemente baseado nas duas principais leis da termodinâmica. O balanço de exergia para um volume de controle, no qual a taxa de irreversibilidade pode ser calculada, é derivado de uma combinação da primeira lei da termodinâmica com a segunda lei da termodinâmica. Embora a segunda lei da termodinâmica não esteja explícita no método da exergia, sua aplicação na análise do processo demonstra suas implicações práticas. Assim, o estudo de diferentes formas de irreversibilidades e seus efeitos no desempenho de sistemas fornece um entendimento útil e mais completo desses sistemas.

A Equação 3.3 representa o balanço exerético completo (Moran e Shapiro, 2007). Vale ressaltar que o termo de derivação é empregado para representar a taxa de aumento ou diminuição de exergia no sistema.

$$\frac{dEx_{vc}}{dt} = \sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W}_{vc} - P_o \frac{dV_{vc}}{dt} \right) + \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_s - \dot{Ex}_D \quad (3.3)$$

na qual:

$\frac{dEx_{vc}}{dt}$: representa a taxa de variação da exergia do sistema com o tempo;

$\sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j$: este somatório representa a transferência de exergia associada com a transferência de calor considerando que \dot{Q}_j representa a taxa de transferência de calor com o tempo em um ponto “j” na superfície do volume de controle onde a temperatura é T_j ;

$\left(\dot{W}_{vc} - P_o \frac{dV_{vc}}{dt} \right)$: onde \dot{W}_{vc} representa o fluxo de transferência de exergia relacionada ao trabalho e dV_{vc}/dt é taxa de alteração de volume com o tempo.

$\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e$: este termo representa o fluxo de transferência de exergia que acompanha o fluxo de massa na entrada do sistema.

$\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_s$: este termo representa o fluxo de transferência de exergia que acompanha o fluxo de massa na saída do sistema.

\dot{Ex}_D : finalmente, este termo representa a taxa de exergia destruída devido as irreversibilidades do sistema.

Neste trabalho, foi considerado que o processo está operando em estado estacionário, de modo que os termos relacionados à variação com o tempo são nulos (Ahern, 1980; Szargut *et al.*, 1988; Moran e Shapiro, 2007). Também todos os equipamentos do ciclo são considerados

adiabáticos, para que não haja perdas de energia devido à transferência de calor entre o sistema e o ambiente. Com estes pressupostos a Equação 3.3 pode ser reescrita conforme a Equação 3.4.

$$\dot{Ex}_D = -\dot{W}_{vc} + \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_s \quad (3.4)$$

O termo de transferência de exergia associada a transferência de trabalho (\dot{W}_{vc}) está presente apenas no balanço exergético de compressores. Assim, para os outros componentes do ciclo, com exceção de compressores, a quantidade de exergia destruída (dissipada) é calculada pela Equação 3.5.

$$\dot{Ex}_D = \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_s \quad (3.5)$$

O balanço exergético pode ser aplicado para cada componente do ciclo e para o ciclo como um todo. O balanço exergético é bastante útil na análise de ciclos térmicos, pois permite a identificação dos pontos “fracos” do sistema, onde o grau de irreversibilidade é maior, os quais, portanto, possuem maior potencial de otimização.

No presente trabalho, será realizada a análise exergética dos ciclos de refrigeração utilizados para produzir as utilidades frias necessárias nos condensadores das colunas de destilação do processo de produção de etileno e propileno, procurando identificar a destruição exergética inerentes de cada componente do processo e será analisado um procedimento de redução das perdas de exergia, provenientes das transformações de energia do sistema.

3.3 A Eficiência Exergética.

A eficiência exergética de um sistema pode ser definida de várias maneiras. Kotas (1985) utiliza o termo eficiência racional para definir o parâmetro termodinâmico que mede a relação entre o que foi exergeticamente aproveitado e a exergia necessária adicionada ao sistema. Segundo Tsatsaronis (1993) é definida como a porcentagem da exergia do insumo de um

componente que pode ser encontrada na exergia do produto. O insumo exergético representa os recursos líquidos que foram utilizados para se gerar os produtos, sendo que o produto representa o resultado desejado produzido no sistema, devendo ser consistente com o propósito pelo qual se adquiriu e se utilizou o sistema. A definição de eficiência exergética deve ser indicativa tanto do ponto de vista termodinâmico como do econômico.

Szargut (1988) propôs o chamado grau de perfeição termodinâmica que consiste em expressar a relação entre o somatório da exergia na saída pelo somatório da exergia na entrada do sistema. Segundo Szargut (1988) a eficiência exergética tem as seguintes vantagens: fornece uma indicação do grau de perfeição termodinâmica, ou seja, o quanto um componente se aproxima da operação reversível; e, fornece uma avaliação do desempenho de plantas com mais de um produto. Esta metodologia de eficiência exergética tem sido a mais aplicada em sistemas de refrigeração e, por isso é utilizada neste trabalho. A eficiência exergética pode ser dada pela Eq. (3.6).

$$\varepsilon = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \dot{E}x_i \right)_s}{\left(\sum_{i=1}^n \dot{E}x_i \right)_e} \quad (3.6)$$

sendo ε a eficiência exergética, $\dot{E}x$ o fluxo exergético.

3.4 Análise Exergoeconômica.

Em 1962, o trabalho de Tribus e Evans deu origem ao conceito de Termoeconomia, que possibilita relacionar em um só estudo aspectos termodinâmicos e econômicos de um sistema térmico. Desta forma, as equações de custo de geração dos produtos de um sistema térmico podem ser expressas em termos das variáveis termodinâmicas deste sistema.

Segundo Tsatsaronis (1993), exergoeconomia é a área da engenharia que combina apropriadamente, ao nível dos componentes de um sistema, cálculos termodinâmicos baseados na análise exergética com princípios econômicos, de maneira a fornecer ao projetista ou ao operador do sistema informações úteis de projeto e operação com relação ao custo desse sistema. Essas

informações normalmente não seriam obtidas por meio das análises energética, exergética ou econômica somente. A exergoeconomia se baseia no princípio de que a exergia é a única base racional para avaliação dos custos monetários de um sistema juntamente com suas interações com as vizinhanças e com as fontes de ineficiências termodinâmicas. Essa análise é denominada de custo exergético. Este conceito, como afirma Nebra (1999), pode ser considerado como uma medida objetiva do valor termodinâmico de um portador de energia, sendo que, a relação da exergia com o valor econômico do portador energético, é uma das premissas fundamentais da análise termoeconômica.

A análise exergoeconômica é um dos campos da Engenharia de Sistemas Térmicos que envolve princípios de mecânica dos fluidos, transferência de calor e da termodinâmica (Moran e Shapiro, 1998). A análise exergoeconômica é definida como a união da análise exergética junto a conceitos econômicos, cujo objetivo essencial é atribuir um custo ao conteúdo exergético de um sistema ou corrente do sistema e que, quando aplicada, permite obter uma função de custo adequada para aquele sistema (Valero *et al.* 1994(1)). A análise exergoeconômica tem sido estudada por diversos autores, tais como: Frangopoulos (1987), Szargut *et al.* (1988), Kotas (1995), (Valero *et al.*, 1994(2)), Kim *et al.* (1998), d'Accadia e Rossi (1998a); Ferreira (2003).

Todos estes objetivos podem ser resumidos em um só: obter um sistema que cumpra sua função a um custo baixo e com uma eficiência tal que se possa economizar energia. Segundo Lozano e Valero (1993) as possibilidades técnicas para economizar energia são sempre menores que o limite teórico das possibilidades termodinâmicas para economizar energia. Esta diferença depende do nível de decisão que limita os tipos de ações a serem tomadas e este é um papel fundamental do engenheiro químico.

De acordo com Bejan *et al.* (1996), a contabilidade de custos em uma empresa está relacionada com a determinação do valor real dos custos, produtos e serviços; ao estabelecimento de uma base racional para a definição dos preços dos mesmos produtos e serviços; à definição de uma forma de alocação e controle dos gastos e à previsão de informações para a avaliação e tomada de decisões.

Na prática quando se impõem estudos sobre o uso racional da energia nestes sistemas, consideram três questões adicionais (Lozano e Valero, 1993):

- As possibilidades técnicas de redução das irreversibilidades são sempre menores que os limites teóricos delas. O nível de decisão que limita os tipos de ação a serem empreendidos define esta diferença.
- As economias de exergia obtidas em nível local nos diferentes processos de uma instalação, não representam quantidades equivalentes. Assim, a mesma diminuição na irreversibilidade local nos distintos componentes conduz em geral a diferentes variações no consumo de energia da planta.
- As oportunidades de economia só podem ser especificadas por meio de um estudo detalhado dos mecanismos fundamentais de geração de entropia, precisando ainda vincular as possibilidades de controlar estes mecanismos às variáveis livres do projeto e aos custos dos investimentos necessários.

Apesar dos recentes avanços das técnicas de otimização e melhoramento exergoeconômico de sistemas térmicos, ainda não há uma metodologia consolidada para a solução de todos os problemas de redução do custo de geração dos produtos de sistemas térmicos, com o conseqüente aumento da eficiência de utilização dos recursos energéticos disponíveis.

Segundo Borgert Júnior (2003), otimizar sistemas de refrigeração diminui os custos de um processo consideravelmente. As metodologias de otimização atingiram um certo grau de maturidade nos últimos anos e têm sido utilizadas nas mais diversas atividades, principalmente devido às capacidades computacionais atuais. A otimização de sistemas energéticos, assim como a maioria dos problemas de engenharia, são problemas complexos. Por isso, para que a otimização siga para a convergência sem oscilações, cuidados devem ser tomados. A escolha das variáveis e das restrições representa um passo importante neste processo.

Os aspectos citados contribuíram para o surgimento de diversas teorias baseadas nos postulados termodinâmicos emanados da Segunda Lei. Estas teorias compartilham os propósitos de atribuição de custos e otimização econômica para sistemas térmicos.

3.4.1 A Teoria do Custo Exergético.

A Teoria do Custo Exergético (TCE) possibilita a determinação dos custos exergoeconômicos e exergéticos de todas as correntes que aparecem interligados na estrutura

produtiva da planta de refrigeração, assumindo-se que o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema seja conhecido. A TCE consiste em se realizar um balanço de base energética e exergética com o estabelecimento de seus custos associados. Para os cálculos dos custos dos investimentos dos equipamentos, autores como Bohem (1987), Tuna (1999) e Atalla *et al.* (2001), demonstram algumas relações úteis.

A determinação dos custos é feita seguindo as quatro proposições apresentadas a seguir, que utilizam as definições prévias de estrutura física e produtiva. Importante observar que a mesma estrutura é empregada para a determinação tanto do custo exergético, definido como a quantidade de exergia necessária para a produção da exergia de um fluxo, produto ou insumo, quanto do custo exergoeconômico (custo monetário). Este é definido como a soma dos custos da exergia utilizada e dos demais custos associados (capital, operação e manutenção) à produção de um fluxo, produto ou insumo. Cerqueira (1999) resume esses postulados:

- (P1) Os custos exergético (Ex^*) e exergoeconômico (\dot{C}) são quantidades conservativas, como consequência de suas definições, e pode-se, portanto escrever uma equação de balanço para cada unidade do sistema. Na determinação do custo exergético, o lado direito de cada equação de balanço será igual a zero e, na determinação do custo exergoeconômico, igual aos demais custos associados ao sistema, com o sinal negativo.
- (P2) Na ausência de informações externas, o custo exergético de um insumo suprido externamente ao sistema é igual à sua exergia ($Ex^*=Ex$); o custo exergoeconômico é o custo de aquisição do insumo ($\dot{C}=C$).
- (P3) Todos os custos gerados no processo produtivo devem ser incluídos no custo final dos produtos, o que se traduz na atribuição de custo zero a todas as perdas ($Ex^*= \dot{C}=0$).

As proposições 1, 2 e 3 permitem escrever tantas equações quantos forem os fluxos supridos ao sistema e as perdas. Como em geral o número de fluxos é superior à soma do número de sistemas, dos fluxos de entrada e das perdas, as equações obtidas pela aplicação das proposições 1 a 3 não constituem um sistema determinado. As equações adicionais serão obtidas pela aplicação da proposição 4 que se divide em 2 partes.

- (P4a) Se uma parcela ou todo o insumo de uma unidade é a variação da exergia de um fluxo que a atravessa, então o custo exergético unitário do fluxo é constante através da unidade.

- (P4b) Se o produto de uma unidade é composto por mais de um fluxo, então são iguais os custos exergéticos unitários cada um destes fluxos.

A Teoria do Custo Exergético não estabelece regras gerais para unidades dissipativas, cujo produto não pode ser definido em termos termodinâmicos. Apenas estabelece que os custos das irreversibilidades associadas a sua operação devem ser cobrados como insumo para todas as unidades produtivas.

Para a resolução do sistema de equações lineares gerado conforme as proposições da TCE utiliza-se a forma matricial representada pela Equação 3.7.

$$Ax = b \quad (3.7)$$

A matriz **A** (chamada de matriz de custos) é constituída por quatro submatrizes correspondentes aos quatro postulados: a matriz de incidência (P1), matriz de entradas (P2), matriz de perdas (P3) e a matriz de bifurcações (P4). Associados a elas estão quatro sub vetores em que se divide o vetor de valoração externa **b**. Assim determina-se o vetor **x** onde os custos de todas as correntes do sistema são especificados.

3.4.1.1 O Custo Exergético.

A determinação do custo exergético é fundamental na análise exergoeconômica de processos industriais. O custo exergético de um fluxo de exergia é igual à quantidade de exergia necessária para produzir este fluxo. Através da determinação do custo exergético, quantificam-se as irreversibilidades dos subsistemas e os seus reflexos pertinentes na composição dos fluxos considerados como produto. O custo exergético é calculado através da resolução de um sistema de equações lineares que são modeladas através das proposições da TCE, como mostrado anteriormente. A Equação 3.8 representa o sistema de equações utilizado para o cálculo, onde **A** é a matriz de incidência e **b** o vetor destruição exergética, porém como o custo exergético já corresponde à exergia mais a destruição devido às irreversibilidades, logo esse vetor é constituído

de zeros. O vetor \mathbf{x} da Equação 3.7 simboliza o vetor de resultados, portanto para a Equação 3.8 foi utilizado a própria nomenclatura de custo exergético.

$$[A] \cdot [Ex^*] = b \quad (3.8)$$

3.4.1.1.1 O Custo Exergético Unitário.

Tendo os custos exergéticos calculados, pode-se agora definir e quantificar uma nova variável, o custo exergético unitário. O custo exergético unitário é definido como a quantidade de exergia necessária para produzir o valor unitário de exergia. A Equação 3.9 representa o custo unitário em uma dada corrente do processo e pode ser calculado pela razão entre o custo exergético e a exergia desta corrente.

$$k_i = \frac{Ex_i^*}{Ex_i} \quad (3.9)$$

3.4.1.2 O Custo Exergoeconômico.

A análise termoeconômica de um processo tem como objetivo calcular os custos exergoeconômicos das correntes que constituem um determinado processo. Conforme Lozano e Valero (1993), Tsatsaronis foi o primeiro a utilizar tal conceito. De acordo com Gomes (2001) o custo exergoeconômico de um fluxo é formado de duas parcelas: a primeira corresponde ao custo monetário da exergia de entrada necessária para produzir tal fluxo e a segunda corresponde aos custos originários do próprio processo produtivo (capital, operação e manutenção). Dessa maneira, para um determinado equipamento, Bejan *et al.* (1996) propuseram a seguinte equação de balanço de custos:

$$\dot{C}_{total} = \dot{C}_{comb} + Z \quad (3.10)$$

onde \dot{C} representa o custo exergoeconômico, Z é o fator exergoeconômico que envolve custos de investimento, e operação e manutenção e os índices “total” e “comb” representam o custo total da corrente e o custo de combustíveis utilizados, respectivamente. Como se pode observar, os custos relacionados ao investimento, à operação e manutenção correspondem aos custos não energéticos do sistema, sendo obtidos através dos valores monetários anuais divididos pelo número de horas de operação do sistema.

A metodologia utilizada na determinação dos custos exergoeconômicos é semelhante à empregada nos custos exergéticos. A resolução do sistema de equações de m linhas e n colunas, é representada pela expressão matricial:

$$[A] \cdot [\dot{C}] = b \quad (3.11)$$

3.4.1.2.1 Análise exergoeconômica para sistemas existentes.

Segundo Rojas (2007), para sistemas existentes, em que o custo de capital de investimento e o capital de manutenção e operação são zero, o fator exergoeconômico (Z) é zero. Tornando a equação de balanço de custos de Bejan *et al.* (1996) resumida ao custo dos combustíveis utilizados no processo, conforme a Equação 3.12.

$$\dot{C}_{total} = \dot{C}_{comb} \quad (3.12)$$

3.4.1.2.2 Custo Exergoeconômico Unitário.

O custo exergoeconômico unitário é utilizado para avaliar e quantificar a evolução dos custos exergoeconômicos dos fluxos ao longo do sistema. Os custos exergoeconômicos unitários são representados pela Equação (3.13), onde c é o custo exergoeconômico unitário e pode ser calculado pela razão entre a exergia da corrente desejada e o custo exergoeconômico.

$$c = \frac{Ex}{\dot{C}} \quad (3.13)$$

3.5 Otimização Termoeconômica

Com a necessidade de suprir uma demanda crescente por um custo unitário menor, a otimização termoeconômica vem sendo aplicada em processos industriais apresentando grande êxito. O objetivo da otimização termoeconômica é encontrar valores variáveis do sistema, como pressões e temperaturas, que minimizem os custos dos produtos gerados.

Segundo Ferreira (2003), a otimização de sistemas energéticos apresenta grande importância no campo da análise de sistemas térmicos. Ao lado da simulação, a otimização compreende um conjunto de ferramentas matemáticas que possibilitam a tomada de decisão com base em parâmetros ajustados de acordo com as perspectivas de desempenho que se pretende para um certo sistema. A otimização termoeconômica de plantas de refrigeração foi estudada por autores como Frangopoulos (1987); Bejan *et al.* (1996); d'Accadia e Rossi, (1998b); Ferreira (2003); Al-Otaibi *et al.* (2004).

Valero *et al.* (1994) apresentam uma estratégia de otimização para sistemas térmicos complexos. A estratégia é baseada em técnicas convencionais e incorpora suposições e consequências da TCE e do método do simbolismo exergoeconômico (Valero, Wimmert e Torres, 1991). Este método organiza as informações sobre a planta a ser otimizada e separa as restrições termodinâmicas das restrições estruturais. A planta otimizada no estudo é o problema CGAM (Valero *et al.*, 1994). Em 1990 um grupo de conceituados especialistas no ramo da termoeconomia (C. Frangopoulos, G. Tsatsaronis, A. Valero e M. von Spakovsky) decidiram comparar suas metodologias resolvendo um problema de otimização pré-definido: o problema CGAM. A estrutura física do sistema CGAM consiste em uma turbina a gás com sistema de recuperação de calor dos gases de exaustão associada a uma caldeira de recuperação (unidade geradora de vapor) (Rücker, 2005).

De acordo com Prieto (2003), o custo de um sistema de refrigeração pode ser expresso em termos de exergia, ou em termos monetários, sendo a análise de custo exergético baseada na contabilidade da destruição de exergia que experimentam as correntes na sua passagem através dos diferentes equipamentos componentes do sistema. Desta forma, são contabilizadas as eficiências (e destruição exergética) em cada um dos volumes de controle do sistema, tendo como resultado o custo da destruição exergética em cada um dos componentes.

Neste contexto, mesmo para aqueles sistemas que não apresentam uma complexidade física pronunciada, as técnicas de otimização termoeconômica baseadas na Teoria de Custo Exergético (Valero *et al.*, 1986) são válidas e mostram algumas vantagens. A principal delas está relacionada com a sua capacidade de resolver muitos problemas práticos, não importando a complexidade, pois não necessita de sofisticados programas de simulação e análise numérica.

Assim, considerando uma proporção direta entre custo monetário e conteúdo exergético de um componente, é possível obter a função global de custo da planta, questão importante na tomada de decisões do ponto de vista de manutenção, na escolha entre alternativas tecnológicas, ou para a otimização do funcionamento da mesma.

Pode-se observar que as plantas de refrigeração apresentam normalmente uma grande complexidade, aumentando as dificuldades genéricas pertinentes ao tratamento matemático de otimização, o que implica que nem sempre esta otimização de sistemas de refrigeração pode ser conduzida através de técnicas numéricas convencionais (d'Accadia e Rossi, 1998b).

3.6 Trabalhos referentes aos tópicos deste capítulo.

Nesta seção serão apresentados alguns trabalhos relevantes sobre exergia, análise exergética, análise exergoeconômica e otimização termoeconômica.

- Cerqueira (1999) realizou um estudo das principais metodologias da termoeconomia, através de sua aplicação a um problema de cogeração. Quatro das principais metodologias, a Análise funcional Termoeconômica, a Teoria do Custo Exergético, a Exergoeconomia e a Metodologia Estrutural foram aplicadas a este problema. Foi analisada a influência da divisão da exergia em parcelas térmicas e mecânicas para a determinação dos custos dos produtos do sistema. Os diferentes tratamentos dados aos custos das irreversibilidades externas, advindas da saída para o ambiente de fluxos de exergia, revelaram-se essenciais para esclarecer os diferentes valores dos custos dos produtos do sistema.

- Zhang *et al.* (2000) desenvolveram uma metodologia exergoeconômica para análise e otimização de processos em sistemas térmicos. Através da utilização do método do custo exergético, um modelo exergoeconômico foi desenvolvido e uma estratégia de otimização foi introduzida para analisar o processo como um todo. Para ilustrar o método, foi estudado um sistema de separação de aromáticos.
- D'Accadia e Rossi (1998b) estudaram a otimização exergoeconômica para ciclos de refrigeração utilizando R22 como fluido refrigerante. Foi aplicada a TCE – Teoria do Custo Exergético para avaliar o custo de todas as correntes internas e os produtos da instalação. Os autores obtiveram resultados que indicaram uma precisão aceitável do modelo quando comparado com metodologias mais complexas de otimização.
- Can *et al.* (2002) desenvolveram uma análise termoeconômica para um condensador de correntes paralelas. Perdas de exergia do trocador de calor e custos de aquisição e operação do equipamento foram determinados como função da vazão mássica de vapor de água e temperatura de saída da água. A temperatura de entrada da água era 18 °C e as temperaturas de saída da água variam de 25 °C a 36 °C. As condições do ambiente foram admitidas como constantes. Na determinação dos custos anuais de operação foram levados em consideração a hora anual de operação e o preço unitário da energia elétrica. Custos de investimento foram obtidos de acordo com a taxa de variação da capacidade térmica, com a média logarítmica da diferença de temperaturas e com as dimensões do trocador de calor. Espera-se que a presente análise seja útil na determinação de parâmetros efetivos relativos às perdas exergéticas juntamente com condições operacionais de maneira a encontrar pontos ótimos de trabalho para trocadores de calor tipo condensador.
- Gallego (1998) analisou algumas propostas de geração combinada de calor, refrigeração e potência com o uso de cogeração no setor industrial de produção de cerveja. A partir dos balanços de massa e energia, dos rendimentos exergéticos, das simulações de consumo energético envolvendo energia elétrica, energia térmica e refrigeração, e das análises dos

custos operacionais e de equipamentos, foi discutida a viabilidade técnico-econômica da geração combinada de energia para o setor utilizando turbinas a gás natural, caldeira de recuperação e sistemas de refrigeração por compressão de amônia e/ou por absorção de amônia-água. As simulações com possibilidade de venda de energia para a concessionária apresentaram-se atraentes dentro do cenário proposto de tarifa de venda de energia.

- Garagatti Arriola (2000) realizou análises exergética e termoeconômica em dois tipos de sistemas de cogeração, sendo estes caracterizados por possuírem uma turbina a gás acoplada a uma caldeira de recuperação e uma turbina a vapor de extração e condensação. Em um dos sistemas de cogeração, o vapor extraído da turbina a vapor serve de insumo energético para um sistema de refrigeração por absorção com três estágios, e em um outro sistema, o vapor extraído serve de insumo para um sistema de refrigeração híbrido que opera segundo o ciclo de absorção com auxílio de ejetores de vapor. Por fim, foi observado que estes sistemas podem produzir eletricidade e água gelada a preços bastante atrativos, comparados com os custos de mercado.
- Guarinello Jr. (1997) determinou os custos exergéticos e monetários em um sistema de turbina a gás e caldeira de recuperação, utilizando ciclo de turbina a gás simples e ciclo STIG (Steam Injected Gas Turbine) para produção de vapor e energia elétrica em um pólo industrial do nordeste, com o propósito de venda de excedentes. Foram utilizados dois métodos de partição de custos: o método da extração e o método da igualdade, tendo sido demonstrado que os custos, tanto exergéticos quanto monetários, são maiores para o ciclo STIG. Neste trabalho foi destacada ainda a flexibilidade desse tipo de sistema na produção de eletricidade ou vapor. Além disso, foram calculados parâmetros econômicos para o estudo da viabilidade de implantação da planta de cogeração em questão com duas alternativas de financiamento: na situação de autofinanciamento e financiamento através do BNDES.
- Huang *et al.* (2007) utilizaram o conceito de exergia na análise de recursos energéticos e impactos ambientais em uma avaliação ecológica. Como indicador apropriado para a avaliação ecológica, o conceito de exergia fornece uma medida termodinâmica para a

análise de recursos ambientais. Foi apresentado um estudo de caso relativo à avaliação da qualidade da água utilizando análise exergética. A quantidade de poluição da água foi avaliada por uma análise exergética e comparada com outros métodos existentes na literatura.

- Kim *et al.* (1998) propuseram uma análise de sistemas complexos através de uma análise exergética e uma análise econômica. Para cada componente do sistema foi escrita uma equação geral de balanço de custos. Além disso, a exergia de cada corrente de escoamento foi decomposta em exergia térmica, mecânica e química. Um custo exergético unitário foi atribuído para cada exergia desagregada. Essa metodologia permite a obtenção de um sistema de equações para os custos unitários das várias exergias através da equação de balanço de custos aplicada a cada componente do sistema. Através desse sistema de equações, o cálculo monetário dos vários custos exergéticos (térmico, mecânico, etc.), além do custo de produção de eletricidade a partir do sistema térmico puderam ser obtidos. Esse método permite também a obtenção dos custos de perdas para cada componente do sistema térmico. O método do custo exergético proposto foi aplicado a um sistema de cogeração com turbina a gás de 1000 kW e os resultados obtidos foram discutidos e analisados.
- Kwak *et al.* (2003) realizaram uma análise exergética e econômica de um ciclo de geração de potência de 500 MW. Os princípios da conservação da massa e da energia foram aplicados para cada um dos componentes do ciclo. Foram considerados também balanços de exergia e de custo exergético para cada um dos componentes do ciclo, bem como para todo o ciclo. O modelo exergoeconômico, que representa a estrutura produtiva do sistema considerado, foi utilizado para visualizar o processo de formação de custo e a interação produtiva entre os componentes. Foi desenvolvido um programa computacional para estimar custos de produção de plantas de potência, tais como plantas de turbinas a vapor ou a gás e plantas de cogeração.

- Lior e Zhang (2007) publicaram um trabalho com o objetivo de esclarecer alguns conceitos termodinâmicos e propiciar uma padronização internacional de algumas definições. Dentre esses conceitos, podem-se citar critérios de desempenho, tais como coeficientes de desempenho calculados através de uma análise energética. Usualmente, estes coeficientes não proporcionam uma análise suficiente e consistente do sistema em análise. Essa situação torna-se particularmente incoerente quando ocorrem interações simultâneas de diversos tipos de energia, tais como, trabalho, aquecimento e resfriamento.
- Logrado (2000) desenvolveu uma ferramenta computacional para análise e otimização termoeconômica de turbina a gás e ciclos combinados. O modelo termoeconômico proposto baseia-se na teoria do custo exergético para a determinação da importância de cada componente do sistema de acordo com o ponto de vista termoeconômico. Destaca-se o modelo econômico implementado, o qual permite fazer estimativas de capital investido e análise temporal do investimento. Os modelos apresentados foram testados usando-se dados disponíveis na literatura e, a partir destes testes, alguns parâmetros dos modelos foram ajustados, destacando a metodologia de determinação dos custos dos equipamentos que compõem o ciclo. Ainda foram analisadas quatro instalações reais, uma com turbina a gás e outras três usinas com ciclo combinado.
- Mafi *et al.* (2009) realizaram uma análise exergética de um sistema de refrigeração semelhante ao processo utilizado neste trabalho (produção de etileno e propileno), mas não mencionaram em seu estudo de caso se é um processo real ou não. Foi utilizado neste trabalho o sistema de refrigeração de propileno em três níveis de temperatura (5 °C, -20 °C e -35 °C) e no sistema de refrigeração de etileno dois níveis de temperatura foram utilizados (-65 °C e -101 °C).
- Negri *et al.* (1997) realizaram uma análise de uma usina termelétrica com turbina a gás a partir da aplicação dos conceitos da segunda lei da termodinâmica e identificaram as eficiências e os custos dos seus diversos equipamentos. Foi observado que o custo específico no compressor é maior que o custo da energia elétrica, indicando uma

significativa absorção de trabalho no ciclo, e foi apontado que qualquer melhoria desse equipamento reduziria o custo final da energia elétrica produzida.

- Rosen (2001, 2002) publicou uma série de artigos científicos contendo seu ponto de vista com relação ao conceito de exergia. Dentre os assuntos tratados, pode-se citar a relação entre exergia e economia, política governamental, desenvolvimento sustentável, indústria e educação. O autor sugere que não passamos por uma crise de energia, mas sim de exergia, pois temos recursos energéticos suficientes, mas não os aproveitamos de maneira satisfatória.
- Rosen e Dincer (2001) discutiram a relação entre energia e exergia, desenvolvimento sustentável e impacto ambiental. Os resultados obtidos indicaram que a análise de sistemas complexos pode ser facilitada com a utilização dos conceitos de exergia, podendo fornecer uma base para medidas efetivas do potencial de diferentes formas de energia.
- Rosen e Dincer (2003a) demonstraram a utilidade de uma análise exérgica em fornecer informações sobre o comportamento e desempenho de sistemas de armazenamento de energia térmica. Foi feita uma análise detalhada do desempenho desses sistemas, com destaque para dois fatores críticos: medidas apropriadas do desempenho de sistemas de armazenamento de energia térmica e a importância da temperatura na avaliação desses sistemas. Finalmente, a análise exérgica foi aplicada em armazenadores térmicos com estratificação, onde o tempo ótimo de carregamento e descarregamento foi calculado através de um procedimento de otimização exérgica.
- Rosen e Dincer (2003b) desenvolveram uma metodologia para análise de processos e sistemas baseada nas quantidades de exergia, energia e massa, denominada EXCEM. Para isso foi desenvolvido um código computacional na linguagem Aspen Plus. O código foi utilizado para a aplicação da metodologia proposta em diversos casos de engenharia (produção de eletricidade, produção de hidrogênio e combustíveis derivados do

hidrogênio). Foram analisadas relações entre perda de exergia e custo de capital e entre exergia e impacto ambiental. O código EXCEM mostrou-se útil na análise de processos de engenharia.

- Tsatsaronis e Moran (1997) mostraram como as variáveis termodinâmicas utilizadas em análise exergética podem ser utilizadas para minimizar os custos de um sistema térmico. Essas variáveis incluem a eficiência exergética, as taxas de destruição e perda de exergia, a relação de destruição de exergia, as taxas de custo associadas com destruição de exergia, investimento de capital, operação e manutenção e fator exergoeconômico. Um sistema de cogeração simples é utilizado como exemplo para demonstrar a utilização de um método iterativo de minimização de custos exergéticos.
- Ucar e Inalli (2006) desenvolveram um modelo exergoeconômico para análise e otimização de sistemas de aquecimento solar residencial. Através de uma rotina de otimização do Matlab foram calculados a área ótima do coletor solar e o volume ótimo do armazenador térmico. Foram determinadas também as perdas de energia e exergia para cada componente do sistema solar. Os resultados mostraram que a perda de exergia e o custo total aumentam com o aumento da área do coletor para armazenadores de geometria cilíndrica e trapezoidal. Foi mostrado que o custo total do sistema com tanque cilíndrico é maior do que o custo total do sistema com tanque trapezoidal. A perda de exergia no tanque cilíndrico é de 19,8%, enquanto que a perda de exergia no tanque trapezoidal é de 8,3%.
- Valero e Lozano (1994) apresentaram uma aplicação da teoria do custo exergético, atribuindo custos aos fluxos de um sistema energético e aos insumos e produtos dos diversos componentes do mesmo. Foi proposta uma simbologia exergoeconômica para a otimização de projetos de sistema térmicos complexos, utilizando multiplicadores de Lagrange. Com este objetivo, foi configurado um sistema básico de uma turbina a gás com ciclo de cogeração para ilustração da metodologia. No caso, foi definida uma função

objetivo e, por meio da aplicação da teoria do custo exergético, foi proposta uma solução para o problema. A informação obtida através desta metodologia foi utilizada para tratamento e análise termoeconômica do sistema, com o objetivo de obter economia e melhorar as características do sistema.

Com base na revisão bibliográfica realizada, pôde-se observar a importância de se efetuar uma análise exergética dos sistemas de refrigeração de um processo de produção de etileno e propileno, considerando também os aspectos econômicos por meio de um procedimento de otimização termoeconômica, baseada nos custos relacionados às irreversibilidades inerentes ao processo. A definição das regras que estabelecem estes custos e a escolha adequada da ferramenta e método de otimização que assegurem a confiabilidade dos resultados, são as principais contribuições que se pretendem com este trabalho de pesquisa.

4 Pesquisa Operacional e Programação Matemática Aplicada a Processos Químicos Industriais

O conceito de otimização está intrinsecamente ligado aos princípios que envolvem a análise de muitas decisões complexas. Analistas de pesquisa operacional, engenheiros, administradores e outros profissionais são constantemente confrontados por problemas de alta complexidade presentes na vida real. Esses problemas envolvem tomadas de decisões que, em sua maioria, são impossíveis de serem obtidas através de uma análise do problema por parte dos profissionais devido ao elevado número de soluções possíveis. Atualmente, devido à alta competitividade, não basta mais ter uma solução aceitável para um determinado problema, faz-se necessário que essa solução, além de satisfazer o problema, seja a melhor possível. Problemas de tomadas de decisões são freqüentes no dia-a-dia. Escolher o melhor trajeto a percorrer de carro ou quanto e em quais aplicações investir parte do salário são exemplos típicos. Empresas também enfrentam problemas de tomada de decisões ao desenvolverem produtos e aos planejarem suas operações. Nesse sentido está inserida a área de otimização, buscando desenvolver e aplicar métodos que auxiliem os profissionais na busca pela melhor solução possível na tentativa de melhorar aspectos operacionais.

Neste capítulo serão apresentados fundamentos básicos referentes à Otimização e a Pesquisa Operacional, a primeira como ferramenta da segunda. Mais amplamente pode-se definir Pesquisa Operacional como uma linha de pesquisa que lida com problemas de tomadas de decisões e incertezas, diretamente aplicado a casos da vida real. Relativo à otimização, o enfoque é dado em métodos aplicados à problemas cujas variáveis de decisão estão contidas em um espaço de busca contínuo, cuja é a natureza do problema tratado nesta tese. Serão apresentadas teorias básicas de otimização referentes a problemas lineares e não-lineares, bem como métodos clássicos de resolução desses problemas. As teorias que serão apresentadas têm enfoque em programação não-linear, devido à natureza do problema estudado nesta tese. Os métodos que serão apresentados são aqueles que estão implementados na ferramenta *Optimizer* do simulador utilizado no trabalho (Hysys©). Entretanto, para o entendimento completo da teoria serão apresentados métodos adicionais, como o método do gradiente e método de Newton. A teoria que

abrange busca linear e condições de otimalidade para problemas irrestritos e restritos estão presentes no Anexo B.

Dentre os métodos que serão abordados todos são determinísticos e podem ser classificados como: os que usam informações de derivadas e os que não usam informações de derivadas. Embora os métodos que usem informações de derivadas sejam mais robustos e eficientes eles possuem a desvantagem de não poder lidar com equações descontínuas. Para modelos onde pode-se encontrar casos de descontinuidade aplica-se métodos como o Downhill Simplex e Método Complex de Box.

Existe outra classe de métodos que não usam informações de derivadas e que podem ser mais eficientes e robustos que os já citados, esses métodos são conhecidos como Heurísticas e/ou Meta-Heurísticas e fazem uso de informações aleatórias e guiadas por alguma regra (pré-definida) durante o processo de busca pela solução. Dentro dessa classe de métodos podemos destacar os que são inspirados na natureza como Algoritmos Genéticos, Algoritmos Evolutivos, Algoritmos Inspirados no Sistema Imunológico, dentre outros (de Castro, 2006). A grande vantagem desses métodos é que em sua maioria são multipopulacionais, ou seja, lidam com diversas soluções simultaneamente. Nesta tese esta classe de algoritmos não será abordada.

4.1 Breve Histórico.

A ciência estuda otimização desde tempos remotos, a primeira referência que temos sobre o assunto data do Século 1 A.C. com o problema de caminho mínimo da reflexão da luz demonstrado por Heron de Alexandria. Muito tempo depois, Pierre de Fermat (1601-1665), apoiado no cálculo diferencial, deduziu seu princípio do tempo mínimo, hoje conhecido como princípio de Fermat da ótica geométrica: em um meio não-homogêneo, o caminho percorrido pela luz entre dois pontos dados é realizado em tempo mínimo, relativamente a todos os outros possíveis caminhos unindo os dois pontos. Pierre-Louis de Maupertius (1698-1759) e Louis de Lagrange (1736-1813), desenvolveram um método cuja otimização fosse capaz de explicar todas as dinâmicas conhecida, chamado de **princípio da ação mínima**. A caracterização da trajetória que minimiza o valor da ação de um sistema dinâmico pertence ao domínio do cálculo variacional. Este campo da matemática, com grandes aplicações em Física e Engenharia, fornece respostas precisas para problemas práticos de interesse. Mais tarde, William R. Hamilton (1805-

1865) aplicou o princípio da ação mínima em outras classes de problemas além da Mecânica Clássica, generalizando esse princípio, que agora é mais conhecido com **princípio de Hamilton**.

Fermat foi o pioneiro na proposição de um método para determinação de mínimos e máximos de uma função, mas esse assunto se consolidou com as contribuições de Isaac Newton (1643-1727) e Gottfried W. Leibniz (1646-1716), a partir do desenvolvimento do cálculo diferencial. Newton aplicou seu cálculo diferencial ao problema de obter raízes de equações da forma $f(x) = 0$. Resolvendo iterativamente o método proposto por Newton pode-se obter o valor mínimo ou máximo da função dentro de um determinado intervalo. Mais tarde o método de Newton foi estendido para aplicação em problemas de n variáveis.

O cálculo variacional se desenvolveu paralelamente ao cálculo diferencial e teve como maiores contribuidores Euler e Lagrange. Com os seus trabalhos em cálculo variacional, Lagrange introduziu um método destinado a resolver o problema de obter mínimos e máximos de funções da forma $f(x)$ sujeitos a uma restrição descrita por $h(x) = 0$. Esse método conhecido como **função Lagrangeana** será discutido em detalhes mais adiante. Augustin-Louis Cauchy (1789-1857) propôs um método para a obtenção de mínimos máximos de funções de n variáveis. O método de Cauchy ou **método do gradiente** baseia-se na idéia da direção de mais rápido crescimento da função (direção do gradiente). Os métodos de Newton e Cauchy são os precursores da abordagem algorítmica para o problema de obter mínimos e máximos de funções sujeitos a restrições. Ambos os métodos serão descritos em detalhes mais adiante.

O grande salto no avanço de desenvolvimento de métodos quantitativos capazes de resolver problemas de otimização foi dado a partir da Segunda Guerra Mundial (1939-1945). Uma nova área de pesquisa, a *pesquisa operacional*, começou a se desenvolver incentivada por programas militares, os quais visavam o estudo sistemático de problemas estratégicos decorrentes de ações militares. Após o fim da guerra, grande parte destes especialistas deram continuidade aos seus trabalhos, na qual se dedicavam ao desenvolvimento de métodos matemáticos para solução de problemas de operações civis. Destes desenvolvimentos podemos destacar o método Simplex por George Dantzig em 1947. Esse método resolve eficientemente problemas de otimização linear, ou seja, problemas onde os modelos são estritamente lineares. Nas décadas seguintes foram desenvolvidos métodos que deram origem a novas formas de otimização: não-linear, quadrática, inteira, multi-objetivo, entre outras. O conjunto de todas essas formas de

otimização constitui um ramo da matemática e engenharia denominado Programação Matemática.

O desenvolvimento de métodos de otimização aplicados a problemas de alta complexidade, que geralmente envolve um número elevado de dimensões, ganhou um enorme impulso e realizaria enormes progressos a partir da introdução e desenvolvimento do computador digital na segunda metade do século XX. Para mais detalhes em relação ao histórico de como surgiu a Pesquisa Operacional e a Programação Matemática consulte: Feynman *et al.* (1964), Boyer (1991) e Gass e Assad (2005).

4.2 Pesquisa Operacional: Tomadas de Decisões em Problemas da Vida Real.

Pesquisa Operacional (PO) é uma linha de pesquisa que lida com técnicas para a otimização do desempenho de sistemas em geral. É uma metodologia científica que fornece uma base racional e quantitativa para tomada de decisões, especialmente aquelas que lidam com alocações de recursos. O foco da PO é em métodos de tomadas de decisões que buscam entender operações complexas de qualquer sistema para prever seu comportamento e melhorar seu desempenho. Aplicações de PO tomam ações ótimas no sentido de ajudar a se alcançar um desempenho ideal ou o mais próximo do ideal. A palavra sistema aqui se refere a qualquer departamento, organização, entidade de manufaturamento, desenvolvimento de produtos, ou empresas em geral onde a tomada de decisão em algum momento é crucial para melhorar seus aspectos operacionais. Uma definição para PO muito interessante foi dada por Bronson e Naadimuthu (1997):

A abordagem da PO no melhoramento de qualquer sistema, tipicamente, envolve cinco passos:

- 1) **Identificação das variáveis de decisão.** O objetivo desta etapa é observar cuidadosamente o sistema e identificar os parâmetros cujos valores podem ser controlados, e quais afetam seu desempenho. Por exemplo, se um sistema é um reator químico, os parâmetros podem ser temperatura e pressão no reator, a concentração de várias entradas, as taxas de fluxo ou a quantidade de tempo na qual a reação é permitida

continuar, etc. Estes parâmetros são denominados **variáveis de decisão**. As propriedades importantes das variáveis de decisão são aquelas cujos valores afetam o desempenho do sistema, se é possível alterar seus valores dentro de um limite sem que se degrade a operação do sistema.

2) **Construção de um modelo matemático do sistema e seus objetivos.** Identificar medidas de desempenho do sistema e expressar cada um deles como uma função matemática das variáveis de decisão. Se valores altos de uma medida de desempenho são mais desejados, busca-se então, o máximo ou o maior valor possível para eles (por exemplo, lucro). Se valores baixos são desejados para um melhor desempenho, busca-se então o mínimo ou o menor valor possível (por exemplo, custo de produção). As várias medidas de desempenho de um sistema são usualmente denominadas como **função(ões)-objetivo**. Se apenas uma medida de desempenho é necessária o modelo será denominado **mono-objetivo ou somente com um objetivo**. Quando há várias medidas de desempenho, tem-se um modelo **multiobjetivo** no qual duas ou mais funções objetivo necessitam ser otimizadas simultaneamente. Vale notar que os objetivos quase sempre serão conflitantes. Todas as variáveis de decisão devem ser alteradas dentro de um limite pelo qual o sistema consiga operar da maneira desejada sem que modifique o objetivo final. Embora existam em teoria sistemas cujas variáveis não tenham um limite operacional, problemas da vida real quase certo que terão uma faixa de ajuste em suas variáveis de decisão. Determinar esses limites de modificação das variáveis é o papel das funções auxiliares denominadas de **restrições do modelo**. Quando a função objetivo é colocada juntamente com as restrições tem-se o modelo matemático que descreve o comportamento do sistema. Esse tipo de modelo é usualmente conhecido como **programa matemático ou problema de otimização**.

3) **Resolver o modelo em busca de uma solução ótima.** Uma solução do problema em questão é um vetor que contém os valores das variáveis em questão. A solução é dita **factível** se satisfaz todas as restrições do problema. Uma **solução ótima** é factível e tem o melhor valor da função objetivo dentro do conjunto de soluções factíveis. Resolver o modelo significa encontrar a solução ótima para ele, embora em muitos casos, devido à

alta complexidade e da natureza do problema, não existem garantias de se encontrar a melhor solução, mas pode-se considerar a melhor solução aquela cujo valor atende as demandas do modelo a ser otimizado ou em outras palavras, consiga atingir uma melhoria significativa. Problemas da vida real quase sempre envolvem um elevado nível complexidade e por isso necessita-se o uso de um algoritmo eficiente. Um **algoritmo** ou **método de otimização** é um procedimento passo-a-passo onde em cada passo busca-se a melhora da solução dentro da modelagem do problema. Em um determinado número finito de passos espera-se encontrar a solução ótima se esta for existente.

4) **Análise de sensibilidade.** Estas análises de sensibilidade determinam a sensibilidade do sistema e sua solução ótima encontrada. Elas determinam o quão robusta é a solução ótima em certas situações de ruído em relação às entradas do sistema.

5) **Implementação da solução e atualização do modelo.** Nessa fase final, a solução ótima é implementada. Para isso, requer-se a checagem da solução no modelo real, fazendo modificações no modelo se necessário e resolve-lo novamente caso encontre-se alguma situação impraticável.

Resumidamente, têm-se os seguintes passos envolvidos na tarefa de um analista de PO: Defina o problema a ser resolvido; Construa um modelo para o problema; Obtenha uma solução baseada no modelo; Verifique se a solução é realista. Se **Sim**, vá para 5; se **Não**, volte para 2; implemente a solução obtida.

Como pode ser visto, a otimização de desempenho de sistemas em geral é papel básico da PO. Quase todas as atividades científicas, de planejamento, de administração lidam com algum tipo de otimização, sendo Otimização é o principal pilar da PO e o desempenho de muitos sistemas podem ser aperfeiçoados através do uso inteligente de algoritmos de otimização. No passado, diversos esforços eram concentrados em manter os modelos pequenos, simples e compactos de modo a serem resolvidos com os recursos da época. Com o desenvolvimento de muitas técnicas e algoritmos, e com o advento de um elevado poder computacional, presentes até em computadores pessoais, modelos de larga escala agora podem ser resolvidos rotineiramente. Nas seções seguintes serão discutidas em maiores detalhes a modelagem de um sistema, bem

como diversos algoritmos ou métodos de otimização. Para exemplificar a ampla aplicabilidade da PO, podem-se citar algumas áreas:

- Transporte e logística (Rardin, 1998; Florian e Hearn, 2002; Powell, 2002);
- Otimização de linhas aéreas (Gang e Thengvall, 2002);
- Planejamento de manufatura e controle (Graves, 2002);
- Otimização sistemas elétricos e de potência (Oliveira *et al.*, 2002);
- Planejamento da indústria de alumínio (Bradley *et al.*, 1977);
- Planejamento de composição de frota marinha (Bradley *et al.*, 1977);
- Agricultura (Moss, 2002);
- Redes de Telecomunicações (Anandalingam, 2002);

Para esses e muitos outros problemas práticos consulte: Bradley *et al.* (1977), Murty (1995), Rardin (1998) e Pardalos e Resende (2002).

4.3 Programação Matemática: Modelagem e Métodos de Otimização.

Diversos são os tipos de problemas que envolvem a Programação Matemática, sendo que temos diversos tipos de Programas Matemáticos. Eles se diferenciam uns dos outros pela natureza de suas variáveis de decisão e pela quantidade de funções-objetivo. Os métodos ou algoritmos que serão usados estão relacionados com a natureza do problema, ou seja, têm-se métodos especializados para diferentes tipos de problemas. A seguir serão apresentados a metodologia de modelagem e alguns métodos especializados, com principal enfoque nos problemas cujas variáveis estão contidas no espaço contínuo.

4.3.1 Construção do Modelo.

A construção de um modelo começa pela adoção de uma notação apropriada para as principais quantidades presentes na definição do problema. É comum denotar por:

$$x_1, x_2, \dots, x_n \tag{4.1}$$

as n quantidades manipuláveis do problema. Essas são as variáveis de decisão. Os dados do problema podem ser representados por outras letras do alfabeto e são também referidos como parâmetros do problema. O passo seguinte é redefinir matematicamente o problema por meio de fórmulas, relações matemáticas ou proposições. A função-objetivo é utilizada para descrever como o objetivo do problema é influenciado pelos valores das variáveis de decisão. As restrições são modeladas de acordo com fórmulas matemáticas descritas através dos símbolos “<”, “>”, “≤”, “≥” e “=”. A prescrição do problema envolve otimizar a função-objetivo sujeita as restrições, isso significa que busca-se aumentar ou diminuir o seu valor, assim tem-se problemas de **minimização** e **maximização**.

Representando as variáveis de decisão por meio do vetor n -dimensional $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ expressa-se a função objetivo e as restrições em termos de \mathbf{x} . Sejam $f_i : \Re^n \rightarrow \Re, i=1, 2, \dots, p$ e $g_j : \Re^n \rightarrow \Re, j=1, 2, \dots, q$, funções de n variáveis, as primeiras p associadas às funções-objetivo e as demais associadas às restrições do modelo. Denotando por “ \sim ” qualquer um dos símbolos “<”, “>”, “≤”, “≥” e “=”, obtém-se a descrição do programa matemático da seguinte forma:

$$\begin{array}{ll} \text{otimizar} & f_1 \\ & f_2 \\ & \vdots \\ & f_p \\ \text{sujeito a} & g_1 \sim_1 c_1 \\ & g_2 \sim_2 c_2 \\ & \vdots \\ & g_q \sim_q c_q \end{array}$$

no qual $c_i, i = 1, 2, \dots, q$ são valores constantes. Se $p = 1$ tem-se um modelo mono-objetivo, caso contrário o modelo é multi-objetivo. Como o enfoque desta tese é em problemas mono-objetivos, a partir desse ponto serão apenas referenciados problemas dessa natureza.

A obtenção de uma solução respeitando as restrições do problema é feita iterativamente, de modo a obter a solução ótima \mathbf{x}^* ou uma solução que satisfaça os requisitos do problema, nesse caso tem-se uma **solução aproximada** ou **sub-ótima** do problema. Assim tem-se:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \Delta \mathbf{x}^k, \quad (4.2)$$

em que k é a iteração (passo) atual, $k+1$ é a iteração seguinte, $\Delta \mathbf{x}$ é o termo que será somado ao valor corrente da solução. Encontrar o valor de $\Delta \mathbf{x}$ de modo que se tenha um aperfeiçoamento da solução a cada iteração é o papel dos métodos ou algoritmos de otimização.

Para verificar se a solução encontrada é de fato a solução ótima pode-se usar artifícios matemáticos que verificam o caráter da solução, esses artifícios são denominado **condições de otimalidade** (Anexo B). Alternativamente, executam-se os algoritmos por k_{\max} (número máximo de restrições) iterações até que se obtenha uma solução aproximada. Um algoritmo pode ser visto também como um mapeamento. Se o algoritmo está definido em um espaço X pode ser visto como um mapeamento $A : X \rightarrow X$, que a partir de \mathbf{x}^0 gera a seqüência:

$$\mathbf{x}^{k+1} = A(\mathbf{x}^k), \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (4.3)$$

Vale notar que, devido à alta complexidade de alguns modelos, principalmente aqueles presentes na vida real, não existem garantias de se obter a solução ótima (\mathbf{x}^*) e mesmo saber qual é a melhor solução, principalmente em modelos não-lineares onde podem existir inúmeros valores ótimos. Um programa matemático é linear se cada $f_i(\mathbf{x})$ e $g_j(\mathbf{x})$ são lineares em seus argumentos:

$$f_i(\mathbf{x}) = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n \quad (4.4)$$

$$g_j(\mathbf{x}) = c_{j1}x_1 + c_{j2}x_2 + \dots + c_{jn}x_n \quad (4.5)$$

onde a_{ik} e c_{jk} ($k = 1, 2, \dots, n$) são constantes. Para qualquer outro caso tem-se um programa não-linear. Um algoritmo sistemático para resolver programas lineares envolvendo diversas variáveis de decisão, proposto por George Dantzig em 1947 (Luenberger, 1973 e Rardin, 1997), Existem outros métodos e até outras classes de métodos como os Métodos de Pontos Interiores (Wright, 1987), mas esses são menos comuns dentro da Programação Linear. A seguir serão apresentados alguns métodos de programação não-linear divididos em duas categorias: irrestritos e restritos.

4.3.2 Programação Não-Linear Irrestrita.

Problemas irrestritos são aqueles onde não existe nenhuma restrição acerca das variáveis de restrição. Estes problemas são raramente vistos em aplicações da vida real, entretanto, serão considerados aqui, pois tanto a teoria como os algoritmos são utilizados de alguma forma em problemas restritos. As condições de otimalidade para problemas com restrições são extensões lógicas das condições dos problemas irrestritos (ver Anexo B). Alguns algoritmos para problemas restritos usam artifícios matemáticos e até mecanismos completos que estão presentes nos métodos irrestritos.

Todos os algoritmos que serão apresentados aqui possuem suas operações voltadas a problemas de minimização, por isso também são conhecidos como métodos de descida. Alguns pequenos ajustes e até possíveis reformulações dos problemas tornam esses algoritmos diretamente aplicáveis em casos de maximização.

Existe uma estrutura fundamental subjacente para quase todos os algoritmos de descida. Eles iniciam em um determinado ponto inicial; determina através de uma regra fixa, a direção de movimento; e então faz um movimento naquela direção de modo que se tenha uma diminuição no valor da função objetivo. A partir do novo ponto determina-se uma nova direção e todo o processo é repetido. A diferença primária entre todos os algoritmos está na maneira como determina-se a direção de descida, bem como o tamanho do passo que é dado de maneira a minimizar o valor da função objetivo. Esses passos básicos são descritos no Pseudocódigo 4.1.

Pseudocódigo 4.1. Algoritmo de otimização não-linear irrestrito genérico.

```
enquanto  $\|\nabla f(\mathbf{x}^k)\| > \varepsilon$   
    encontre  $\mathbf{d}_k \in \mathbb{R}$  tal que  $\nabla f(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{d}_k < 0$   
    determine  $\alpha^k = \arg \min_{\alpha > 0} f(\mathbf{x}^k + \alpha \mathbf{d}^k)$   
     $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \alpha^k \mathbf{d}^k$   
     $k = k + 1$   
fim enquanto
```

Um ponto fundamental a se destacar é em relação a definição de ótimos locais e ótimos globais. Nos Programas Lineares bem formulados existe uma solução ótima e essa é única. No caso de funções não-lineares isso pode ser verdade no caso de unimodalidade, mas funções multimodais são muito comuns. Dentro de um domínio especificado para uma função multimodal pode-se definir ótimos locais como ponto de mínimo ou máximo valor da função objetivo e como ótimo global o melhor valor dentre os ótimos locais. A Figura 4.2 ilustra essa definição.

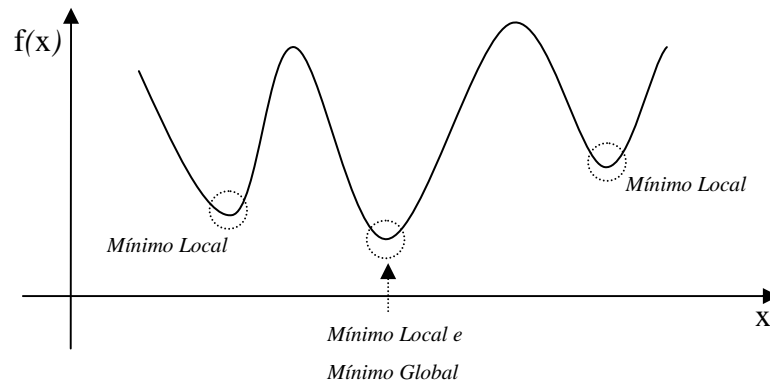


Figura 4.1 - Conceito de mínimo local e mínimo global definido dentro de um dado domínio da função.

Nesta seção serão abordados alguns métodos especializados para a minimização de problemas não-lineares irrestritos, para condições de otimalidade e busca linear consulte o Anexo B.

4.3.3.1 Método do Gradiente.

O Método do Gradiente é o método/ algoritmo com menor sofisticação matemática dentre as propostas de métodos determinísticos que serão apresentados nesta tese. Assume-se que $f \in C^1$ e a partir daí determina-se a direção \mathbf{d} do pseudocódigo 4.2 como sendo a direção de maior decrescimento da função f que nada mais é que o próprio vetor gradiente em dado ponto.

$$\mathbf{d} = -\nabla f(\mathbf{x}^k) \quad (4.6)$$

Este algoritmo é globalmente convergente, ou seja, converge para um mínimo local de f a partir de qualquer ponto inicial \mathbf{x}^0 . O tamanho do passo α é determinado através de busca linear (Anexo B). Para problemas quadráticos (Equação 4.7) pode-se determinar automaticamente o tamanho exato de α .

$$f(\mathbf{x}) = (1/2)\mathbf{x}^T \mathbf{Q} \mathbf{x} - \mathbf{b}^T \mathbf{x} \quad (4.7)$$

Fazendo $\mathbf{g}^k = \nabla f(\mathbf{x}^k)$, tem-se:

$$f(\mathbf{x}^k - \alpha \mathbf{g}^k) = (1/2)(\mathbf{x}^k - \alpha \mathbf{g}^k)^T \mathbf{Q} (\mathbf{x}^k - \alpha \mathbf{g}^k) - (\mathbf{x}^k - \alpha \mathbf{g}^k)^T \mathbf{b} \quad (4.8)$$

Fazendo a derivada $df/d\alpha$ e igualando a zero (condição de otimalidade necessária de primeira ordem), tem-se:

$$\alpha^k = \frac{(\mathbf{g}^k)^T \mathbf{g}^k}{(\mathbf{g}^k)^T \mathbf{Q} \mathbf{g}^k} \quad (4.9)$$

4.3.3.2 Método de Newton.

A idéia fundamental por trás do método de Newton é fazer uma aproximação quadrática (de segunda ordem) da função f em um determinado ponto \mathbf{x}^k e então essa função é minimizada localmente e exatamente. O princípio é parecido com do método de Newton para busca linear (Anexo B). Em uma região próxima a \mathbf{x}^k pode-se aproximar f através da série de Taylor truncada até segunda ordem:

$$f(\mathbf{x}) \cong f(\mathbf{x}^k) + \nabla f(\mathbf{x}^k)(\mathbf{x} - \mathbf{x}^k) + (1/2)(\mathbf{x} - \mathbf{x}^k)^T \mathbf{F}(\mathbf{x}^k)(\mathbf{x} - \mathbf{x}^k) \quad (4.10)$$

O lado direito da equação é minimizado em:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - [\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)]^{-1} \nabla f(\mathbf{x}^k) \quad (4.11)$$

Analisando as condições suficientes de segunda ordem (Anexo B) para um ponto de mínimo, assume-se que o ponto de mínimo local, \mathbf{x}^* , a matriz Hessiana, $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*)$, é definida positiva. Pode-se então concluir que se f possui derivadas segundas contínuas, $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ é definida positiva perto de \mathbf{x}^* então o método é bem definido em torno da solução.

Se a função a ser minimizada for quadrática o método de Newton converge em apenas um passo. Como a função original pode não ser quadrática, sua aproximação quadrática pode não oferecer exatamente um ponto de mínimo da função. Um exemplo desse comportamento é dado pela Figura 4.3. Para contornar esse problema basta inserir uma busca unidimensional para evitar que f cresça em \mathbf{x}^{k+1} (Equação 4.12). Ao gerar uma aproximação quadrática a partir de um dado ponto x' , o ponto de minimização x'' da aproximação pode não coincidir com um ponto de melhora da função original.

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \alpha^k [\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)]^{-1} \nabla f(\mathbf{x}^k) \quad (4.12)$$

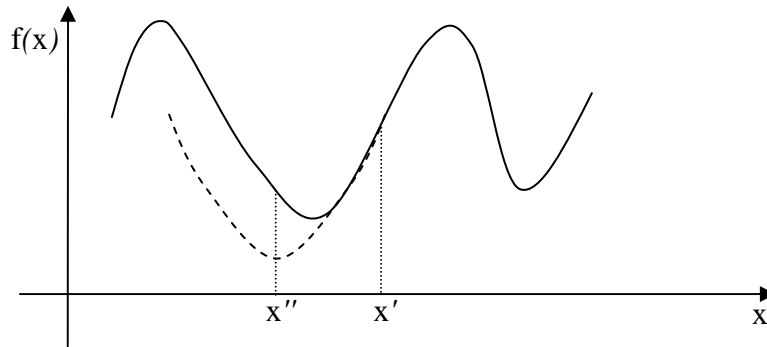


Figura 4.2 – Função Quadrática.

4.3.3.3 Método quasi-Newton.

A grande desvantagem do método de Newton é o cálculo da matriz Hessiana e sua inversa, que em muitos problemas com elevado número de dimensões torna cada passo do

algoritmo demasiadamente custoso. O cálculo da Hessiana e sua inversa exige um elevado custo computacional. Os métodos quasi-Newton são intermediários entre o método do Gradiente e o método de Newton. Através de operações matemáticas fazem uma aproximação da Hessiana de f ao longo das iterações, sendo assim a única informação necessária é o gradiente de f em cada iteração. A ideia básica dessa classe de algoritmos é fazer uma aproximação **iterativa** da inversa da matriz Hessiana de f , de forma que:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathbf{H}^k = \mathbf{F}(\mathbf{x}^k)^{-1} \quad (4.13)$$

A aproximação atual \mathbf{H}^k é utilizada a cada iteração para definir a próxima direção descendente do método. A atualização dos passos é dada por:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \alpha^k \mathbf{H}^k \nabla f(\mathbf{x}^k), \quad (4.14)$$

Existem várias maneiras de aproximar a Hessiana \mathbf{F} (Luenberger, 1973; Bazaraa *et al.*, 1993), dois dos métodos mais utilizados são os métodos de Davidon-Fletcher-Powell (DFP) e o Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), ambos possuem metodologia semelhantes, diferenciando apenas a dedução de como se aproxima o valor de \mathbf{F} , a cada iteração a inversa da Hessiana é atualizada pela soma de duas matrizes de rank igual a 1, este procedimento é conhecido como correção de rank 2 (Luenberger, 1973; Bazaraa *et al.*, 1993). Seja $\mathbf{g}^k = \nabla f(\mathbf{x}^k)$, $\mathbf{d}^k = -\mathbf{H}^k \mathbf{g}^k$, $\mathbf{q} = \mathbf{g}^{k+1} - \mathbf{g}^k$ e $\mathbf{p}^k = \alpha^k \mathbf{d}^k$, a aproximação DFP é definida como:

$$\mathbf{H}^{k+1} = \mathbf{H}^k + \frac{\mathbf{p}^k (\mathbf{p}^k)^T}{(\mathbf{p}^k)^T \mathbf{q}^k} - \frac{\mathbf{H}^k \mathbf{q}^k (\mathbf{q}^k)^T \mathbf{H}^k}{(\mathbf{q}^k)^T \mathbf{H}^k \mathbf{q}^k} \quad (4.15)$$

e a aproximação BFGS é definida pela equação:

$$\mathbf{B}^{k+1} = \mathbf{B}^k + \frac{\mathbf{q}^k (\mathbf{q}^k)^T}{(\mathbf{q}^k)^T \mathbf{p}^k} - \frac{\mathbf{B}^k \mathbf{p}^k (\mathbf{p}^k)^T \mathbf{B}^k}{(\mathbf{p}^k)^T \mathbf{B}^k \mathbf{p}^k} \quad (4.16)$$

Se f for uma função quadrática então $\mathbf{H}^n = \mathbf{F}(\mathbf{x}^n)$. Como geralmente não estamos tratando problemas quadráticos, a cada n iterações é recomendável que se faça uma reinicialização do algoritmo, ou seja, toma-se a direção de minimização como a direção oposta àquela dada pelo vetor gradiente e $\mathbf{H} = \mathbf{I}$. Para a dedução dos métodos DFP e BFGS consulte Luenberger, 1973 e Bazaraa *et al.*, 1993.

4.3.3.4 Método de Direções Conjugadas.

Os Métodos das Direções Conjugadas são projetados e especializados na resolução de problemas quadráticos (Equação 4.9) e na resolução de grandes sistemas de equações lineares. Eles são motivados por acelerar a convergência do método do gradiente e evitar a manipulação de Hessianas.

Definição de direção conjugada. Seja $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^T \in \mathbb{R}^{n \times n}$ (matriz simétrica). Dois vetores \mathbf{x} , $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^n$ são Q-ortogonais ou conjugados em relação a \mathbf{Q} se $\mathbf{x}^T \mathbf{Q} \mathbf{y} = 0$. Se $\mathbf{Q} = 0$, qualquer dois vetores são conjugados (Q-ortogonais) e se $\mathbf{Q} = \mathbf{I}$, então volta-se a definição de ortogonalidade $\mathbf{x}^T \mathbf{y} = 0$.

O motivo pelo qual a noção de Q-ortogonalidade é útil na solução de problemas quadráticos é fato de haver uma solução direta para o problema. Dado o problema definido na Equação 4.7, sabe-se que pelas condição de otimalidade tem-se que a solução desse problema é $\mathbf{Q}\mathbf{x} = \mathbf{b}$. A solução \mathbf{x}^* única desse problema pode ser expressa através de \mathbf{b} e de n vetores Q-ortogonais. Se $\mathbf{d}^0, \mathbf{d}^1, \dots, \mathbf{d}^{n-1}$ são Q-ortogonais, então existem escalares $\alpha^0, \alpha^1, \dots, \alpha^{n-1}$ tais que:

$$\mathbf{x}^* = \alpha^0 \mathbf{d}^0 + \alpha^1 \mathbf{d}^1 + \dots + \alpha^{n-1} \mathbf{d}^{n-1} \quad (4.17)$$

Pré-multiplicando a expressão por \mathbf{Q} e depois por $(\mathbf{d}^i)^T$, obtém-se:

$$\alpha^k = \frac{(\mathbf{d}^k)^T \mathbf{Q} \mathbf{x}^*}{(\mathbf{d}^k)^T \mathbf{Q} \mathbf{d}^k} = \frac{(\mathbf{d}^k)^T \mathbf{b}}{(\mathbf{d}^k)^T \mathbf{Q} \mathbf{d}^k}, k = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (4.18)$$

Portanto:

$$\mathbf{x}^* = \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{(\mathbf{d}^i)^T \mathbf{b}}{(\mathbf{d}^i)^T \mathbf{Q} \mathbf{d}^i} \right] \mathbf{d}^i \quad (4.19)$$

Para obter as direções Q-conjugadas $\mathbf{d}_i \in \Re^n$, $i = 0, \dots, n - 1$ pode-se tomá-las na forma (Bazaraa *et al.*, 1993):

$$\begin{cases} \mathbf{d}^0 = -\nabla f(\mathbf{x}^0) \\ \mathbf{d}^{k+1} = -\nabla f(\mathbf{x}^{k+1}) + \beta^k \mathbf{d}^k \end{cases} \quad (4.20)$$

onde:

$$\beta^k = \frac{\nabla f(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{b}}{(\mathbf{d}^k)^T \mathbf{Q} \mathbf{d}^k} \quad (4.21)$$

As derivações das equações anteriores foram feitas supondo que estamos tratando de problemas quadráticos, o que nem sempre é verdade. Para que possamos adaptar as equações anteriores a problemas não-quadráticos, a matriz \mathbf{Q} deve ser aproximada pela matriz Hessiana calculada no ponto \mathbf{x}^k . A aplicação destes algoritmos a problemas não quadráticos envolve um procedimento de busca unidimensional do passo de ajuste α e a aproximação do parâmetro β utilizando informações do gradiente. Uma destas metodologias de aproximação é conhecida como o método de Fletcher-Reeves (Bazaraa *et al.*, 1993; Luenberger, 1973). A atualização da solução \mathbf{x}^k é dada pela regra de atualização do pseudocódigo 4.1. Dado que $\mathbf{g}^k = \nabla f(\mathbf{x}^k)^T$ a direção \mathbf{d}^k é definida como:

$$\mathbf{d}^k = -\mathbf{g}^{k+1} + \beta^k \mathbf{d}^k \quad (4.22)$$

onde β^k é aproximado por:

$$\beta^k = \frac{(\mathbf{g}^{k+1})^T \mathbf{g}^{k+1}}{(\mathbf{g}^k)^T \mathbf{g}^k} \quad (4.23)$$

As direções \mathbf{d}^k são calculadas de 1 até $n - 1$. A cada n iterações é recomendável que se faça uma reinicialização do algoritmo, assim como nos métodos DFP e BFGS.

4.3.3.5 Método Downhill Simplex (Método de Nelder-Mead).

Este método não requer o cálculo derivadas somente avaliações da função objetivo. Este método não é tão eficiente ao levarmos em consideração o número de funções de avaliação, sendo que existem outros métodos simples e mais eficientes (Press *et al.*, 1994). Este algoritmo, também utiliza o conceito geométrico de simplex, o mesmo caso ocorre com o método Complex que será descrito mais adiante. Obviamente, o único interesse aqui é em simplexes não-degenerados, ou seja, que tenha um volume fechado em suas n -dimensões. O algoritmo é iniciado de forma aleatória e então converge ou espera-se sua convergência até um mínimo local. O algoritmo Downhill Simplex é iniciado com $n + 1$ pontos, que definem o simplex inicial. Dado o ponto inicial \mathbf{x}_0 , os demais pontos são definidos como segue:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_0 + \beta \mathbf{e}_i \quad (4.24)$$

onde \mathbf{e}_i são vetores unitários e β é uma constante que define a característica de comprimento de escala. Uma alternativa é ter um β para cada vetor de direção \mathbf{e}_i . A partir daqui o método faz uma série de passos movendo o ponto de pior valor da função objetivo através da face oposta do simplex para um ponto de melhor valor. Estes passos são chamados de reflexões, e eles são construídos para conservar o volume do simplex, mantendo a não-degenerescência. O método expande o simplex em uma ou outra direção de modo a tornar passos largos. Com este mecanismo o método consegue fazer alguns comportamento interessantes, contraindo ou irradiando de modo a escapar de platôs e a até passar por regiões estreitas da função objetivo. O critério de parada consiste em analisar o tamanho da distância que uma solução percorre em uma iteração for menor que um dado limiar. Uma outra alternativa é olhar para o valor da função

objetivo e verificar se houve uma melhora significativa em um dado intervalo de iterações (Press *et al.*, 1994).

4.3.3 Programação Não-Linear com Restrições.

Essa seção se dedica ao estudo de problemas não-lineares com restrições de igualdade e desigualdade. Os métodos gerais usados nessa seção para derivar as condições de otimalidade e os algoritmos de otimização nada mais são que extensões dos casos irrestritos. A região de factibilidade é uma hipersuperfície construída a partir das restrições e as condições satisfazem um ponto ótimo através da função objetivo ao longo dessa hipersuperfície. Um ponto importante a frisar é que qualquer algoritmo especializado em problemas não-lineares resolve problemas lineares, embora esses métodos tenham uma sofisticação matemática desnecessária para isso. Para melhor o entendimento das notações que serão utilizadas o problema de minimização pode ser representado da seguinte forma:

$$\begin{array}{ll} \text{minimizar} & f(\mathbf{x}) \\ \text{sujeito a} & \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0} \\ & \mathbf{x} \in \Omega \end{array}$$

As restrições $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$ e $\mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0}$ são referenciadas como **restrições funcionais**, enquanto que $\mathbf{x} \in \Omega$ é uma **restrição de conjunto**, no caso as possíveis soluções devem estar contidas no interior de Ω (região de factibilidade). Se $\mathbf{x} \in \Omega$ então \mathbf{x} é um ponto interior. Um outro conceito fundamental é o que se diz a respeito das próprias restrições. A restrição de desigualdade $g_i(\mathbf{x}) \leq 0$ é definida como ativa em um ponto factível \mathbf{x} se $g_i(\mathbf{x}) = 0$ e inativa se $g_i(\mathbf{x}) < 0$. Por convenção qualquer restrição de igualdade $h_i(\mathbf{x}) = 0$ é ativa em qualquer ponto factível. As restrições ativas em um ponto \mathbf{x} restringe o domínio de factibilidade em vizinhanças de \mathbf{x} , enquanto as restrições inativas, não têm influência sobre a vizinhança de \mathbf{x} . Se é conhecido *a priori* quais restrições estão ativas na solução do problema de minimização, a solução seria um ponto de mínimo local ignorando as restrições inativas e tratando todas as restrições ativas como de igualdade. Sendo

assim, relativo a soluções mínimas locais, o problema pode ser considerado com tendo apenas restrições de igualdade.

Nesta seção serão abordados alguns métodos especializados para a minimização de problemas não-lineares restritos. Para as condições de otimalidade e conceitos básicos como hiperplano tangente consulte o Anexo B.

4.3.3.1 Programação Quadrática Seqüencial.

Métodos de Programação Quadrática Sequencial aplicam o método de Newton ou métodos quasi-Newton para resolver diretamente as condições de Karush-Khun-Tucker (Anexo B) do problema original. Como resultado, o subproblema gerado torna-se um problema de minimização da aproximação quadrática para a função Lagrangeana (Anexo B). Ao invés de resolver diretamente o problema pela Função Lagrangeana, resolve-se um subproblema quadrático para encontrar a direção \mathbf{d} a cada iteração. O subproblema que é uma aproximação de segunda ordem da função Lagrangeana em relação a \mathbf{d} . Assim a cada iteração k tem-se:

$$\begin{aligned} \text{QP}^k: \text{minimizar } & (1/2)\mathbf{d}^T \mathbf{L}(\mathbf{x}^k) \mathbf{d} + \nabla f(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{d} + f(\mathbf{x}^k) \\ \text{sujeito a } & \mathbf{h}(\mathbf{x}^k) + \nabla h(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{d} = \mathbf{0} \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}^k) + \nabla g(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{d} \leq \mathbf{0} \end{aligned} \quad (4.25)$$

As condições necessárias do subproblema QP^k são:

$$\mathbf{L}(\mathbf{x}^k) \mathbf{d} + \nabla h(\mathbf{x}^k)^T \boldsymbol{\lambda} = -\nabla f(\mathbf{x}^k) \quad (4.26)$$

$$\nabla h(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{d} = -h(\mathbf{x}^k) \quad (4.27)$$

$$\nabla g(\mathbf{x}^k)^T \mathbf{d} = -g(\mathbf{x}^k) \quad (4.28)$$

onde:

$$\mathbf{L}(\mathbf{x}^k) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^k) + \sum_{i=1}^m \lambda_i^k \mathbf{H}_i(\mathbf{x}^k) + \sum_{i=1}^p \mu_i^k \mathbf{G}_i(\mathbf{x}^k) \quad (4.29)$$

QP^k relativo ao ponto $(\mathbf{x}^k, \boldsymbol{\lambda}^k, \boldsymbol{\mu}^k)$ é equivalente a minimizar a aproximação quadrática da função Lagrangeana no hiperplano tangente (Anexo B) às restrições. Resolve-se a cada iteração k QP^k para obter a solução $(\mathbf{d}^k, \boldsymbol{\lambda}^{k+1}, \boldsymbol{\mu}^{k+1})$. Então a partir do valor \mathbf{d}^k faz-se:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \mathbf{d}^k \quad (4.30)$$

E assim em diante até que \mathbf{d}^k seja igual a zero, ou seja, quando o ponto encontrado satisfaz as condições de primeira ordem. Se a solução for inicializada próxima a $(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*, \boldsymbol{\mu}^*)$, a resolução sequencial de QP^k converge quadraticamente para $(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*, \boldsymbol{\mu}^*)$ pois cada QP^k equivale a uma iteração do método de Newton.

Para substituir o cálculo exato da Hessiana $\mathbf{L}(\mathbf{x}^k)$ pode-se utilizar sua aproximação através do método DFP (Equação 4.15) ou do método BFGS Equação (4.16), onde:

$$\mathbf{p}^k = \mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k \quad (4.31)$$

$$\mathbf{q}^k = \nabla l(\mathbf{x}^{k+1}) - \nabla l(\mathbf{x}^k) \quad (4.32)$$

A principal desvantagem do método SQP descrito é que sua convergência só é garantida somente quando o algoritmo é inicializado suficientemente perto de uma solução desejada, o que na prática é uma condição difícil de ser realizada. Para contornar essa situação e garantir uma convergência global, onde a partir de qualquer ponto o algoritmo converge para $(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*, \boldsymbol{\mu}^*)$, utiliza-se a idéia de **função de mérito**. Essa é uma função que, juntamente com a função objetivo, é minimizada, mas também serve como uma função de descida, guiando as iterações e fornecendo uma medida de progresso. A Equação 4.33 descreve uma função de penalidade como uma função de mérito para o problema original.

$$\psi(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) + c \left[\sum_{i=1}^m |h_i(\mathbf{x})| + \sum_{j=1}^p \max\{0, g_j(\mathbf{x})\} \right], \quad c > 0 \quad (4.33)$$

Dado um \mathbf{x}^k considere o subproblema quadrático QP (Equação 4.25), onde $\mathbf{L}(\mathbf{x}^k)$ é substituído pela aproximação DFP ou BFGS. Seja \mathbf{d} que resolve esse problema com os multiplicadores $\boldsymbol{\lambda}$, $\boldsymbol{\mu}$, associados com as restrições de igualdade e desigualdade. Se $\mathbf{d} \neq 0$ e $c \geq \max\{\mu_1, \dots, \mu_p, |\lambda_1|, \dots, |\lambda_m|\}$, então \mathbf{d} é uma direção de descida em $\mathbf{x} = \mathbf{x}_k$ para a função $\psi(\mathbf{x})$.

4.3.3.2 Método Complex (Método de Box).

O método Complex de Box é um método de busca direta para problemas que envolvem apenas restrições de desigualdade e equações não-lineares, o que é uma grande desvantagem em se tratando de problemas da vida real onde um problema muitas vezes envolve equações de diversas naturezas (Box, 1965). Outra desvantagem desse método é sua alta dependência de valores de parâmetros diversos o que aumenta a dificuldade em ajustá-lo para problemas distintos. Esse método não necessita do cálculo de derivadas, apenas avaliações da função objetivo. Dado que $f: \Re^n \rightarrow \Re$ e o conjunto de restrições definidos como $g_j(\mathbf{x}) \leq 0, j = 1, 2, \dots, m$, assume-se que um ponto inicial \mathbf{x}^0 satisfaz as restrições.

Neste método, $j \geq n + 1$ pontos são usados onde um deles é o ponto inicial dado. Os demais pontos necessários são gerados um por vez através de uma distribuição aleatória uniforme no intervalo (0, 1). Assim cada dimensão i de cada ponto é definida como:

$$x_i = l_i + r_i(u_i - l_i), \quad (4.34)$$

onde l_i é o limite inferior das variáveis, u_i o limite superior e r_i um escalar aleatório definido uniformemente no intervalo [0,1]. Se um dado ponto selecionando violar as restrições das variáveis x_i, i, \dots, n , então ele é movido metade da distância em direção ao centróide dos pontos já selecionados, incluindo o ponto inicial (Equação 4.34). Procedendo dessa maneira, $(j - 1)$ pontos são satisfazem as restrições. Vale notar que as restrições devem estar definidas como uma região convexa.

$$\mathbf{x}_{novo} = (\mathbf{x} + \mathbf{x}_c)/2 \quad (4.35)$$

onde o centróide é calculado da seguinte maneira:

$$\mathbf{x}_c = \frac{1}{j-1} \left[\sum_{i=1}^j \mathbf{x}_i - \mathbf{x} \right] \quad (4.36)$$

Este processo é repetido até que todas as restrições sejam satisfeitas. A função objetivo é avaliada para cada ponto gerado. O ponto com menor valor da função objetivo é substituído por um ponto no qual esteja localizado ε vezes distante do centróide dos pontos restantes:

$$\mathbf{x}_{novo} = \varepsilon(\mathbf{x}_c - \mathbf{x}) + \mathbf{x}_c \quad (4.37)$$

Um valor recomendado para ε é igual a 1,3. Se um ponto permanece repetindo como sendo o de menor valor da função objetivo por diversas vezes consecutivas, então ele é movido de acordo com a Equação 4.34. Se esse novo ponto viola as restrições então ele é ajustado novamente segundo a Equação 4.34. A convergência do algoritmo é definida como após k avaliações da função objetivo o valor não se altera.

4.3.3.3 Método dos Quadrados Mínimos como Problema de Otimização.

O Método dos Mínimos Quadrados é uma técnica de otimização que procura encontrar o melhor ajustamento para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre a curva ajustada e os dados (tais diferenças são chamadas resíduos) (Rektorys, 1977).

Se um sistema de equações lineares $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ é inconsistente, ou seja, dada uma matriz $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$ $m > n$ (m equações e n incógnitas), o sistema pode ser resolvido através do Método dos Quadrados Mínimos. Para obter a solução ótima e única pode-se definir o seguinte problema de minimização:

$$\text{minimizar } f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{Ax} - \mathbf{b}\|_2^2$$

$$\text{sujeito a } \mathbf{Ax} = \mathbf{b}$$

Seja a condição de otimalidade de primeira ordem: $\nabla f(\mathbf{x}) = 0$

$$\nabla f(\mathbf{x}) = 1/2(\mathbf{Ax} - \mathbf{b})^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{b})$$

$$\nabla f(\mathbf{x}) = 1/2(\mathbf{x}^T \mathbf{A}^T \mathbf{Ax} - \mathbf{x}^T \mathbf{A}^T \mathbf{b} - \mathbf{b}^T \mathbf{Ax} + \mathbf{b}^T \mathbf{b})$$

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{x} - 1/2(\mathbf{A}^T \mathbf{b}) - 1/2(\mathbf{A}^T \mathbf{b})$$

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{x} - \mathbf{A}^T \mathbf{b} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{A}^T \mathbf{b}$$

$$\mathbf{x}^* = \mathbf{A}^T \mathbf{b} / \mathbf{A}^T \mathbf{A}$$

$$\mathbf{x}^* = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{b}$$

$$\mathbf{x}^* = \mathbf{A}^\# \mathbf{b},$$

onde $\mathbf{A}^\#$ é definida como a pseudo-inversa de \mathbf{A} . Para que este problema tenha solução $\mathbf{A}^T \mathbf{A} \in \Re^{n \times n}$ (simétrica) deve possuir rank completo, $\text{rank}(\mathbf{A}^T \mathbf{A}) = n$, logo $\det(\mathbf{A}^T \mathbf{A}) \neq 0$, ou seja todas as linhas e colunas de $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$ são linearmente independentes, então existe $(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1}$.

5 Metodologia

O procedimento adotado para a realização deste trabalho é apresentado neste capítulo. Vale ressaltar, inicialmente, que foi utilizado na execução do presente trabalho o simulador comercial Hysys© versão 3.2 da Aspen Technology, para a simulação do processo em questão, como também dos ciclos de refrigeração envolvidos e para a obtenção dos dados necessários à análise exergoeconômica. Para a obtenção dos resultados provenientes da modelagem matemática da análise exergoeconômica e otimização termoeconômica foi utilizado do programa MatLAB 7.0.

A metodologia que deu origem a este trabalho seguiu as etapas representadas pela Figura 5.1. Essas etapas serão melhor discutidas nos itens deste Capítulo.

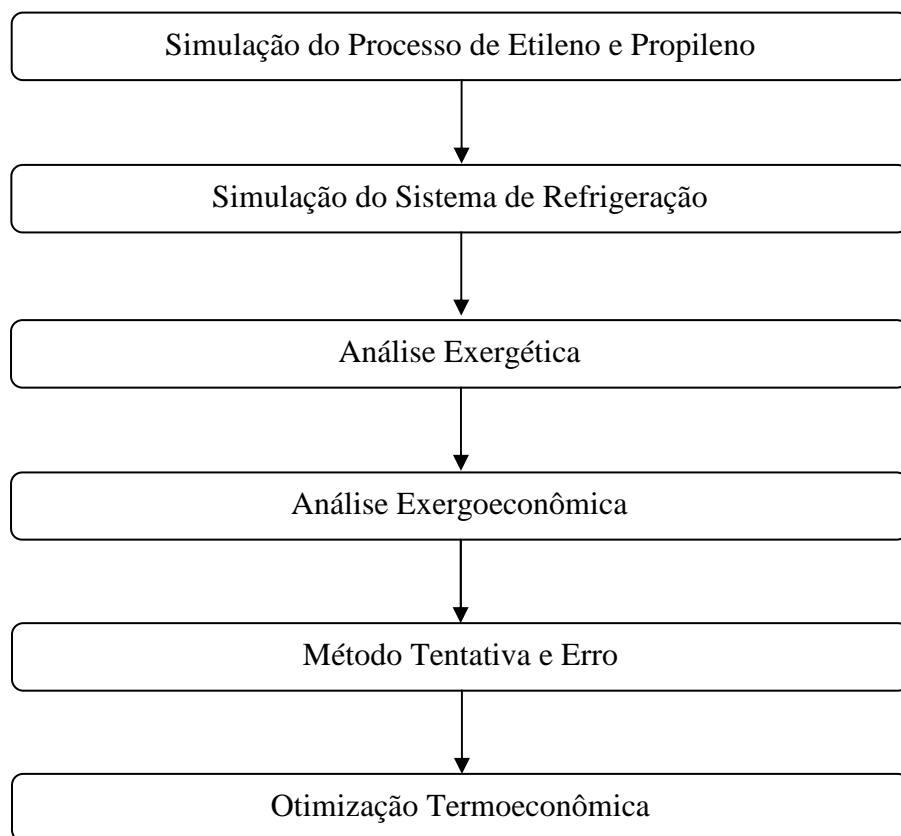


Figura 5.1 - Etapas da metodologia estudada.

5.1 Simulação do processo de produção do etileno e propileno.

A simulação do processo de produção do etileno e propileno foi realizada com o objetivo de se calcular as cargas térmicas dos condensadores das colunas do processo, necessárias para a simulação dos ciclos de refrigeração envolvidos neste processo. Os dados industriais foram obtidos após uma visita técnica realizada na empresa Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC, uma das principais empresas produtoras de etileno do Brasil, localizada no Pólo Petroquímico do ABC em Capuava, Santo André/SP.

Conforme já mencionado, fez-se uso do simulador comercial Hysys 3.2 para realizar esta simulação. Ressalta-se que na utilização deste software optou-se pelo uso da equação de estado de Peng-Robinson (1976), para cálculo das grandezas termodinâmicas dos componentes envolvidos. No desenvolvimento desta equação, Peng e Robinson estavam buscando os seguintes objetivos básicos: os parâmetros deveriam ser expressos em termos das propriedades críticas (P_C e T_C) e fator acêntrico (ω), o modelo deve fornecer uma boa precisão próximo ao ponto crítico, particularmente para o cálculo do fator de compressibilidade e densidade do líquido; regras de mistura não devem empregar mais de um único parâmetro de interação binária, que deve ser independente da temperatura, pressão e composição. Esta equação de estado é geralmente mais eficaz na predição da densidade de líquidos de muitos materiais, especialmente gases apolares, quando comparada com a de Soave-Redlich-Kwong. No caso dos hidrocarbonetos puros, esta equação apresenta uma excelente precisão para a previsão de grandezas termodinâmicas, de acordo com muitos outros trabalhos como, por exemplo, Stegou-Sagia *et al.* (2004), Brown (2007), Artemenko e Mazur (2007).

A Equação de estado de Peng-Robinson é dada pela Equação 5.1.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (5.1)$$

onde a e b são parâmetros da equação de estado, dados pelas Equações 5.2 e 5.3.

$$a = \frac{0,45724R^2T_C^2}{P_C} \left[1 + f(\omega) \left(1 - T_R^{1/2} \right) \right]^2 \quad (5.2)$$

$$b = \frac{0,0778RT_c}{P_c} \quad (5.3)$$

$$f(\omega) = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (5.4)$$

Na simulação do processo produção de etileno e propileno foram inseridas as reações de hidrogenação para o acetileno e propileno, adotando conversão de 100%. A composição da nafta craqueada foi adotada conforme o trabalho desenvolvido por Kaiser *et al.* (1979) e é apresentada pela Tabela 6.2 do próximo capítulo.

5.2 Simulação do sistema de refrigeração.

Posteriormente, foi simulado um sistema de refrigeração baseado no mesmo que é utilizado pela Quattor, usando etileno e propileno como refrigerantes, cujas condições operacionais também foram cedidas pela empresa. Vale comentar que este sistema de refrigeração possui uma configuração bastante complexa como poderá ser observado no Capítulo 6.

Considerando as cargas térmicas dos condensadores obtidas na simulação das colunas reais, foi simulado o sistema de refrigeração que fornece utilidades frias para três colunas de destilação (demetanizadora, deetanizadora e separadora etileno-etano), as demais colunas são refrigeradas utilizando água à alta pressão. Dessa maneira, foram levantadas as grandezas termodinâmicas para cada corrente do sistema, as quais permitem estabelecer as taxas de destruição de exergia em cada componente de cada ciclo.

5.3 Análise Exergética.

Após a simulação da planta de produção de etileno e propileno e de seu sistema de refrigeração, foi realizada a análise exergética do sistema de refrigeração. Para a execução da análise foi utilizada uma planilha eletrônica, onde foi calculada a exergia total e a exergia destruída do sistema.

Vale destacar que foi desenvolvido um programa em linguagem VBA para importar os resultados obtidos nas simulações utilizando o Hysys com uma planilha eletrônica, a qual era utilizada no cálculo da análise exergética, de modo que todas as grandezas necessárias para esta análise fossem alimentadas corretamente, eliminando possíveis erros no procedimento de transferência de dados do simulador para a planilha.

5.4 Análise Exergoeconômica.

A partir do sistema de refrigeração obtido e de sua análise exergética foram estabelecidos seus custos exergéticos e exergoeconômicos com base na Teoria do Custo Exergético proposta por Valero e Lozano (1993). Para a realização destes cálculos foi utilizada uma planilha eletrônica para estabelecer a matriz de incidência e seus vetores que foram importados e resolvidos utilizando a ferramenta computacional MatLab versão 7.1, licenciada para uso em microcomputadores da Faculdade de Engenharia Química.

5.5 Otimização termoeconômica.

A otimização do processo foi realizada por meio do pacote *Optimizer*, presente no próprio simulador, onde variáveis do processo foram manipuladas com o objetivo de reduzir os custos. Dentre os métodos presentes neste pacote foi utilizado o Método SPQ (*Sequential Quadratic Programming*), pois, conforme sua metodologia apresenta no Capítulo 4, é o mais adequado para a resolução do problema. Uma planilha eletrônica foi utilizada para recalcular os custos e gerar os resultados finais do trabalho.

6 Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados e analisados os resultados obtidos, relativos à simulação do processo produtivo de etileno e propileno, bem como de seus ciclos de refrigeração, análise exergética, análise exergoeconômica e otimização termoeconômica do processo. Uma vez simulada a planta industrial (item 6.1), compararam-se, os dados fornecidos pela empresa Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC e os dados obtidos a partir da simulação. No item 6.2, é mostrada a simulação dos ciclos de refrigeração utilizados, bem como os resultados obtidos. No item 6.3 são apresentados os resultados da análise exergética do ciclo de refrigeração. No item 6.4 são mostrados os resultados da análise exergoeconômica e finalmente, no item 6.6 a otimização do processo. Vale destacar que todos os resultados obtidos nesta tese estão contidos no Anexo A.

6.1 Simulação do processo de produção de etileno e propileno.

Na Tabela 6.1 pode ser observada a composição da nafta craqueada (entrada da seção fria) conforme trabalho realizado por Kaiser *et al.* (1979). De acordo com os dados fornecidos pela Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC, a nafta craqueada inicia o fracionamento criogênico à temperatura de 15 °C e pressão de 40 bar. A simulação da planta de produção de etileno e propileno foi realizada com o objetivo de se obter as cargas térmicas dos condensadores das colunas, que são, respectivamente, as cargas térmicas dos evaporadores dos ciclos de refrigeração. Vale ressaltar que a composição da nafta craqueada apresentada pela Tabela 6.1 foi utilizada como base na realização deste trabalho, pois apresentou uma composição mais adequada para a ser inserida no simulador comercial.

Assim, foi primeiramente simulado o fracionamento criogênico de onde são formadas as quatro entradas de alimentação da demetanizadora. Na Tabela 6.2 são apresentadas as composições obtidas para cada corrente, bem como as temperaturas e pressões utilizadas para esta etapa da simulação. A Figura 6.1 mostra o fluxograma utilizado nesta etapa da simulação da planta de produção de etileno e propileno.

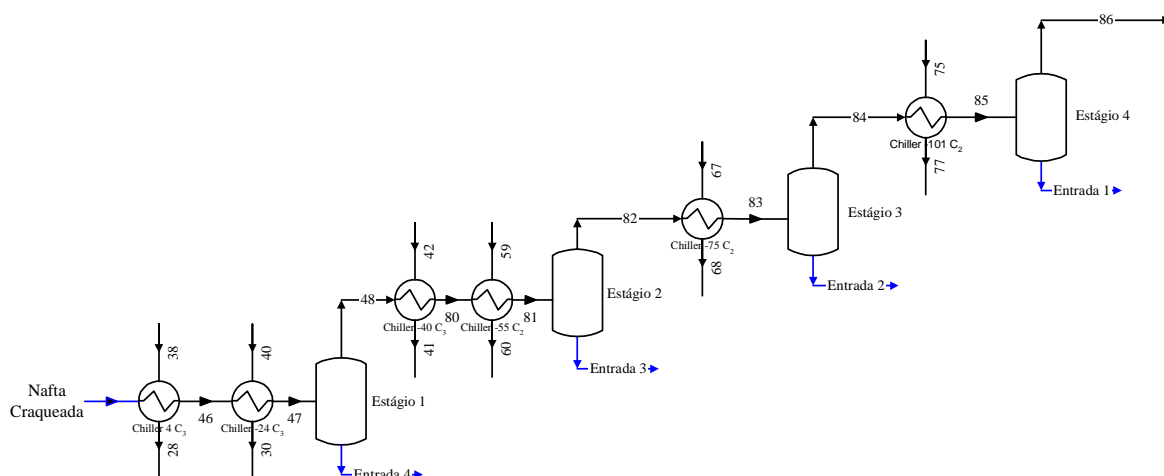


Figura 6.1 – Fluxograma da etapa do fracionamento criogênico para formação das quatro entradas de alimentação da demetanizadora.

Tabela 6.1 - Composição da nafta craqueada a temperatura de 15°C e pressão de 40 bar (Kaiser *et al.*, 1979).

Composição da Nafta Craqueada	Fração Molar
Hidrogênio	0,3410
Metano	0,0421
Etileno	0,3350
Etano	0,2628
Acetileno	0,0040
Propeno	0,0070
Propano	0,0010
Propadieno	0,0010
Buteno	0,0005
Butadieno	0,0040
Butano	0,0005
Pentano	0,0010

Como pode ser observado na Tabela 6.2, a condensação da nafta craqueada inicia-se dos compostos pesados (entrada 4) e é finalizada com os compostos mais leves (entrada 1) entrando na demetanizadora nesta ordem. A corrente 86, rica em hidrogênio, sai do processo de produção e segue para um trocador de calor que tem como função resfriar a nafta craqueada antes do fracionamento criogênico. A Figura 6.2 mostra o fluxograma da planta de produção de etileno e propileno utilizado no presente trabalho, este processo foi detalhadamente descrito no Capítulo 3

desta tese. Vale ressaltar que a composição da nafta craqueada apresentada pela Tabela 6.1 foi utilizada como base na realização deste trabalho.

Tabela 6.2 - Composição (fração molar), pressão e temperatura das correntes de entrada da coluna demetanizadora.

Componentes	Composição (fração molar)			
	Entrada 1	Entrada 2	Entrada 3	Entrada 4
Hidrogênio	0,0194	0,0228	0,0248	0,0223
Metano	0,0704	0,0416	0,0286	0,0172
Etileno	0,6569	0,5787	0,5095	0,4316
Etano	0,2477	0,3482	0,4177	0,4622
Acetileno	0,0053	0,0061	0,0064	0,0062
Propeno	0,0003	0,0021	0,0083	0,0234
Propano	0,0000	0,0002	0,0011	0,0036
Propadieno	0,0000	0,0001	0,0010	0,0038
Buteno	0,0000	0,0000	0,0003	0,0024
Butadieno	0,0000	0,0001	0,0020	0,0195
Butano	0,0000	0,0000	0,0003	0,0023
Pentano	0,0000	0,0000	0,0001	0,0054
Pressão (bar)	35	36	37	38
Temperatura (°C)	-101	-75	-55	-23

Os dados industriais que foram utilizados nessa simulação são apresentados na Tabela 6.3. A empresa não forneceu os dados de razão de refluxo para nenhuma das colunas. Em relação ao número do prato de alimentação para as colunas de destilação, foram fornecidos somente os dados para a demetanizadora, porém foi disponibilizado o método utilizado na própria empresa para o cálculo de número de prato de alimentação e razão de refluxo para as demais colunas de destilação. As vazões das correntes utilizadas nesta simulação foram calculadas com a finalidade de se obter uma produção de 500 mil t/ano, a empresa produzia essa quantidade de etileno antes da ampliação que ocorreu em 2007 e os dados fornecidos pela simulação representam a produção em 2005. Nos reatores de hidrogenação foi considerada uma conversão de 100% na hidrogenação de acetileno e propadieno. Para os compressores foi considerada uma eficiência adiabática de 80% e para os trocadores de calor foi considerado que não existe queda de pressão.

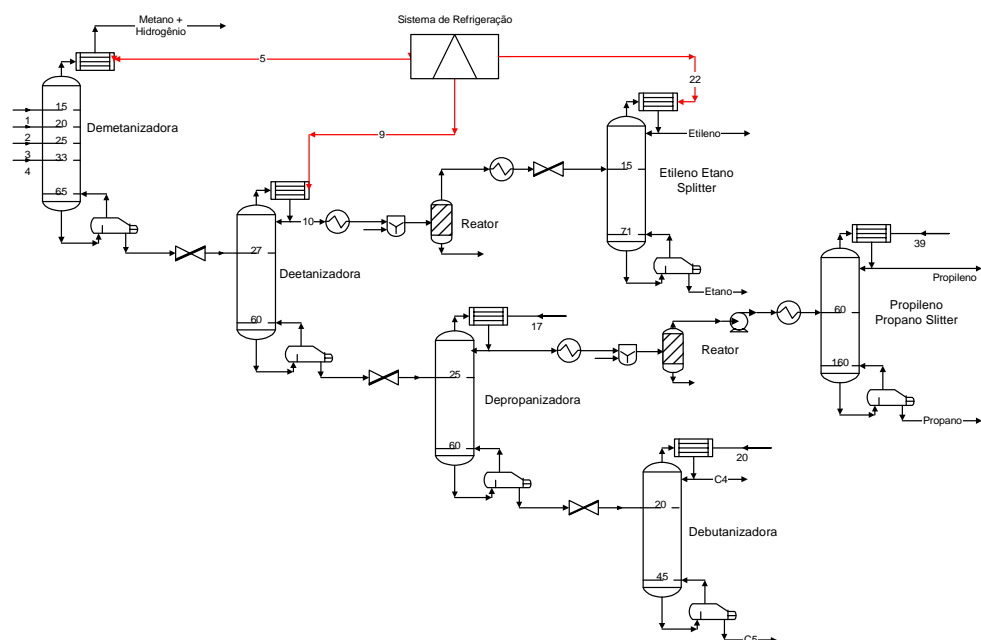


Figura 6.2 - Fluxograma da planta de produção de etileno e propileno utilizado na simulação.

Tabela 6.3 - Dados do processo – Industriais⁽¹⁾ e simulados⁽²⁾.

Coluna de destilação	Número de pratos ⁽¹⁾	Prato de Alimentação ⁽¹⁾	Pressão no topo da coluna (bar) ⁽¹⁾	Temperatura no topo da coluna (°C)	
				Quattor ⁽¹⁾	Simulado ⁽²⁾
Demetanizadora	65	15; 20; 25 e 33 ⁽¹⁾	35,00	-97	-98
Deetanizadora	60	27 ⁽³⁾	26,50	-11	-10,3
Etileno - Etano Splitter	71	15 ⁽³⁾	19,10	-30	-30,9
Depropanizadora	60	25 ⁽³⁾	7,80	15	11,8
Propileno- Propano Splitter	120	60 ⁽³⁾	10,90	40	22,2
Debutanizadora	45	20 ⁽³⁾	3,40	42	31,3

(3) valores calculados.

A seguir são apresentadas nas Tabelas 6.4 a 6.9, as composições das correntes de topo e de fundo, obtidas pela simulação da planta industrial de produção de etileno e propileno utilizando o simulador comercial Hysys 3.2, para as colunas do processo.

Tabela 6.4 - Composição das correntes da demetanizadora
(saída do condensador à -98 °C a pressão de 35 bar).

Composição	Fração Molar	
	Topo	Fundo
Hidrogênio	0,4028	0,0000
Metano	0,5098	0,0000
Etileno	0,0874	0,5330
Etano	0,0000	0,4354
Acetileno	0,0000	0,0066
Propeno	0,0000	0,0117
Propano	0,0000	0,0017
Propadieno	0,0000	0,0017
Buteno	0,0000	0,0008
Butadieno	0,0000	0,0067
Butano	0,0000	0,0008
Pentano	0,0000	0,0016

Tabela 6.5 - Composição das correntes da deetanizadora
(saída do condensador à -10,60 °C a pressão de 26,48 bar).

Composição	Fração Molar	
	Topo	Fundo
Etileno	0,5467	0,0000
Etano	0,4465	0,0000
Acetileno	0,0068	0,0000
Propeno	0,0000	0,4659
Propano	0,0000	0,0676
Propadieno	0,0000	0,0692
Buteno	0,0000	0,0334
Butadieno	0,0000	0,2670
Butano	0,0000	0,0323
Pentano	0,0000	0,0646

Tabela 6.6 - Composição das correntes da separadora etileno etano
(saída do condensador à -31,43 °C a pressão de 19,12 bar).

Composição	Fração Molar	
	Topo	Fundo
Etileno	0,9919	0,0062
Etano	0,0081	0,9938

Tabela 6.7 - Composição das correntes da depropanizadora
(saída do condensador à 11,8 °C a pressão de 7,85 bar).

Composição	Fração Molar	
	Topo	Fundo
Propeno	0,7770	0,0000
Propano	0,1120	0,0000
Propadieno	0,1109	0,0000
Buteno	0,0000	0,0841
Butadieno	0,0000	0,6719
Butano	0,0000	0,0813
Pentano	0,0000	0,1626

Tabela 6.8 - Composição das correntes da separadora propano
(saída do condensador 22,24 °C a pressão de 70,79 bar).

Composição	Fração Molar	
	Topo	Fundo
Propeno	0,9954	0,0081
Propano	0,0045	0,9919

Tabela 6.9 - Composição das correntes da debutanizadora
(saída do condensador à 31,31 °C a pressão de 3,43 bar).

Composição	Fração Molar	
	Topo	Fundo
Buteno	0,1003	0,0001
Butadieno	0,8028	0,0022
Butano	0,0966	0,0028
Pentano	0,0002	0,9949

Diante dos resultados apresentados na Tabela 6.3 conclui-se que a simulação apresentou boa concordância com os dados industriais fornecidos pela indústria representando o processos com eficácia. Observa-se, também, que todos os produtos foram obtidos com pureza de 95 % ou superior, destacando-se o etileno que foi obtido com aproximadamente 99% de pureza.

6.2 Simulação do sistema de refrigeração utilizado no processo produtivo de etileno e propileno.

A segunda etapa do trabalho foi a simulação do sistema de refrigeração baseado no processo da Quattor, onde etileno e propileno são utilizados como refrigerantes. Todas as condições operacionais referentes à troca de calor do sistema foram fornecidas pela empresa e são apresentadas nas Tabelas 6.11 e 6.12. Vale destacar que este sistema de refrigeração é um sistema integrado, muito complexo, contendo válvulas, compressores, separadores, trocadores de calor e misturadores diversos, como mostrado nas Figuras 6.3 e 6.4. O ciclo apresentado na Figura 6.3 utiliza etileno como refrigerante e fornece utilidades frias para o condensador da coluna demetanizadora. O ciclo da Figura 6.4 utiliza propileno para produzir utilidades frias para o condensador da deetanizadora e etileno-etano splitter. As correntes que representam as cargas térmicas do sistema estão destacadas em vermelho para melhor identificação.

Tabela 6.10- Condições operacionais fornecidas pela Quattor para o ciclo de etileno.

Corrente	Equipamento	Temperatura (°C)
49	CW	198,70
50	CW	40,00
51	Trocador A	25,00
52	Trocador B	8,00
53	Trocador C	-20,00
54	Trocador D	-37,00
55	Separador, -55 °C	-55,00
63	Separador, -75 °C	-75,00
71	Separador, -101 °C	-101,00

O ciclo de etileno (Figura 6.3) é composto por um compressor de três estágios, cinco trocadores de calor, três separadores, três misturadores, três tês e três válvulas, e fornece utilidades frias para três chillers e para o condensador da coluna demetanizadora. O processo de refrigeração é iniciado quando o refrigerante (etileno) passa por três estágios de compressão onde tem sua pressão elevada a 180 bar, seguindo para uma sequencia de trocadores de calor (CW, A, B, C e D) onde é resfriado e liquefeito através da redução de temperatura utilizando o propileno realizar a troca de calor. No separador -55°C , o etileno, que encontra-se na temperatura indicada pelo nome do separador, fornece utilidades frias para o chiller -55°C , seguindo para o separador -75°C onde fornece utilidades frias para o chiller -75°C . No separador -101°C o refrigerante fornece as utilidades frias para o chiller -101°C e para o condensador da coluna demetanizadora. Ao realizar este processo o etileno, em forma gasosa, é novamente comprimido recomeçando o processo.

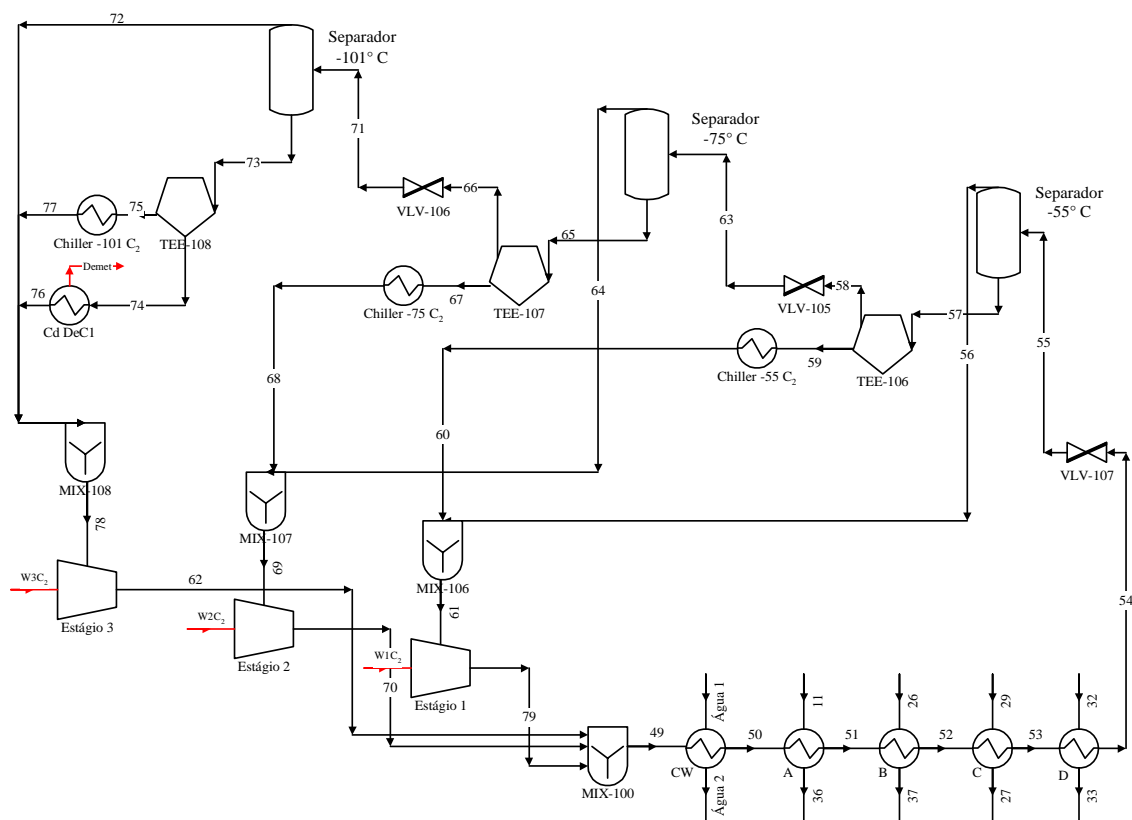


Figura 6.3 – Ciclo de Etileno.

Tabela 6.11 - Condições operacionais fornecidas pela Quattor para o ciclo de propileno.

Corrente	Equipamento	Temperatura (°C)
6	CW	40,00
11	Trocador A	18,00
26	Trocador B	4,00
29	Trocador C	-24,00
32	Trocador D	-40,00
7	Separador, +18 °C	18,00
12	Separador, +4 °C	4,00
17	Separador, -24 °C	-24,00
22	Separador, -40 °C	-40,00

O ciclo de propileno (Figura 6.4) é composto por um compressor de quatro estágios, cinco trocadores de calor, quatro separadores, quatro misturadores, seis tês e quatro válvulas, e fornece utilidades frias para quatro chillers, quatro trocadores de calor e para os condensadores das colunas deetanizadora e separadora etileno-etano. O processo de refrigeração é iniciado quando o refrigerante (propileno) passa por quatro estágios de compressão onde tem sua pressão elevada a 165 bar, seguindo para o trocador de calor CW onde é resfriado e liquefeito através da redução de temperatura utilizando água de refrigeração. O refrigerante é resfriado para a temperatura de 18 °C no separador 18 °C refrigerando o trocador de calor A, seguindo para o separador 4 °C onde fornece utilidades frias para o chiller 4 °C e para o trocador de calor B. O propileno é resfriado novamente no separador -24 °C fornecendo utilidades frias para o chiller -24 °C, para o trocador de calor C e para o condensador da coluna deetanizadora, seguindo para o separador -40 °C que após ser resfriado para a temperatura de -40 °C fornece utilidades para o chiller -40 °C, para o trocador de calor D e para o condensador da coluna separadora etileno-etano. Ao realizar este processo o propileno, em forma gasosa, é novamente comprimido recomeçando o processo.

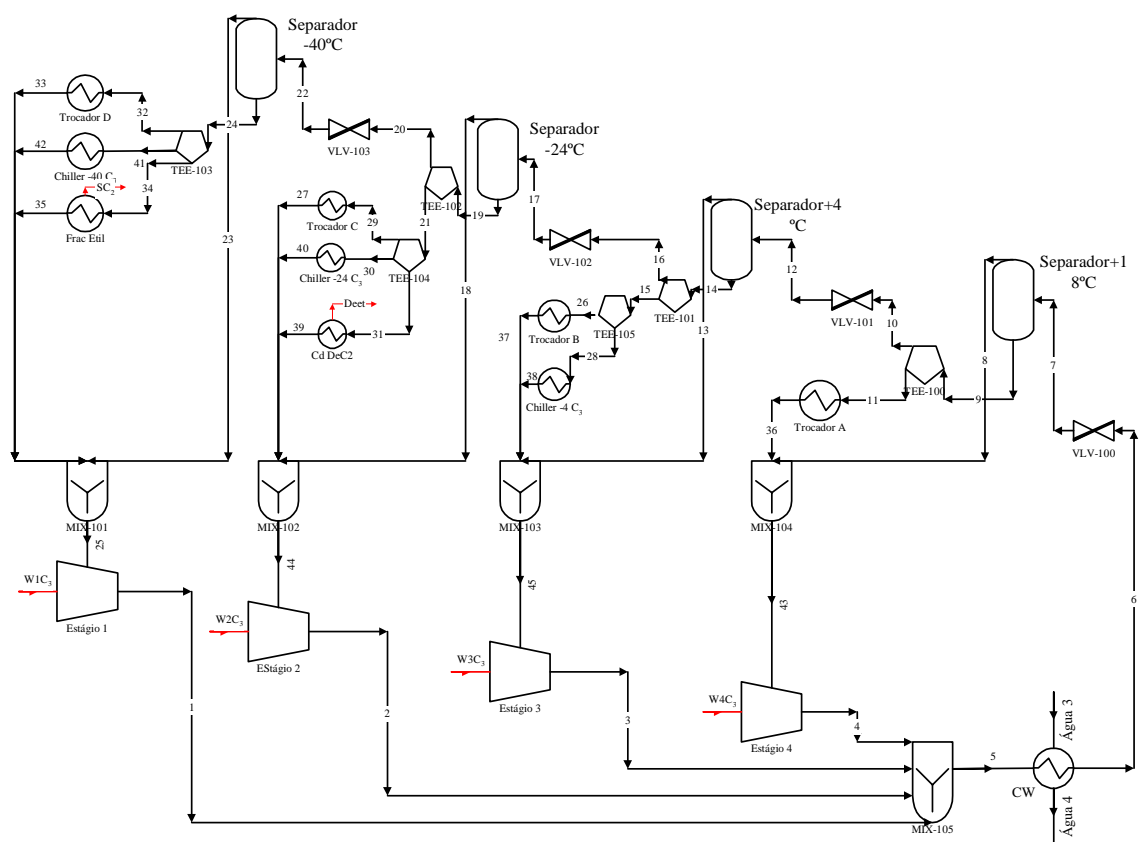


Figura 6.4 – Ciclo de Propileno

Tabela 6.12 – Dados Industriais: vazão dos refrigerantes e potência dos compressores.

		Ciclo de Etileno	Ciclo de Propileno
Vazão mássica- refrigerantes (kg/h)	Industrial (Quattor)	78500	545000
	Simulada (Hysys)	78500*	600000
Potência - compressores (MW)	Industrial (Quattor)	10	35
	Simulada (Hysys)	10*	36

* dados de entrada no simulador.

As grandezas termodinâmicas de todas as correntes do processo, necessárias para o cálculo da exergia destruída no ciclo de refrigeração, foram obtidos através de simulação utilizando-se o simulador comercial Hysys®. Vale ressaltar que os trocadores de calor "CW" utilizam água

pressurizada a 5 bar, como utilidade fria, com uma temperatura de entrada de 29,50 °C e temperatura de saída de 49,00 °C.

As Tabelas 6.10 e 6.11 mostram as condições operacionais utilizadas pela Quattor Petroquímica. Esses dados foram introduzidos como dados de entrada para o simulador, a fim de realizar uma simulação tão próxima quanto possível do processo real. A Tabela 6.12 mostra o fluxo de massa dos refrigerantes e potência dos compressores fornecidos pela Quattor e os valores obtidos a partir das simulações. Comparando-se os dados da empresa com os dados fornecidos pelo simulador, para os 2 ciclos, considerou-se que a simulação represento bem com o processo real.

6.3 Análise Exergética

Após a simulação da planta de produção de etileno e propileno, foi realizada a análise exergética do ciclo de refrigeração. A partir da identificação e quantificação da exergia destruída dos ciclos de refrigeração, buscou-se atuar de forma independente sobre as mesmas, visando sua redução.

Neste trabalho foi adotado como estado de referência a temperatura $T_0 = 25$ °C e pressão $P_0 = 1$ bar para os cálculos das entalpias e entropias de referência para cada corrente. Após o sistema atingir o equilíbrio com suas vizinhanças, a exergia do sistema será igual a zero (Kotas, 1995). Em um balanço de exergia, a chamada exergia "destruída" representa a perda real da qualidade de energia que não pode ser identificada por meio de um balanço energético, uma vez que a conservação de energia será sempre considerada (Tsatsaronis, 1993). A análise exergética tem sido utilizada por muitos autores para realizar a avaliação da eficiência do processo industrial (Mafi *et al.*, 2009; Morosuk e Tsatsaronis, 2008; Wang *et al.*, 2005; Yumrutaş *et al.*, 2002; Kwak *et al.*, 2003; Rivero *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2005; Araújo *et al.*, 2007).

Uma distribuição das perdas exergéticas, para o processo simulado com as condições atuais da planta, está apresentada na Figura 6.5. Como pode ser observado, as maiores taxas de destruição de exergia concentram-se nos compressores (39%), nos misturadores (21%) e nas válvulas e evaporadores (13%).

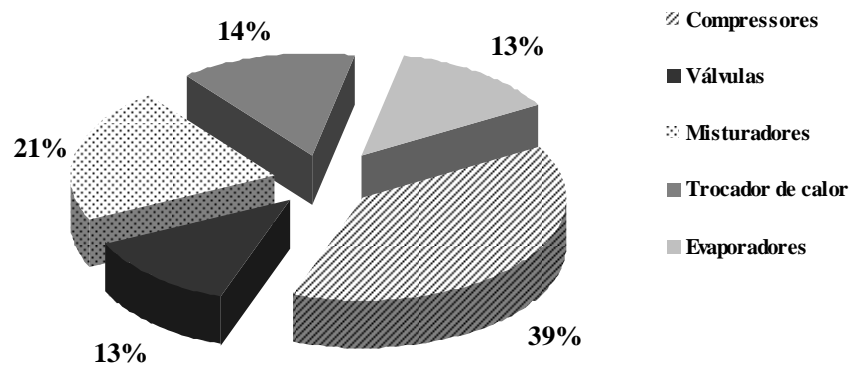


Figura 6.5 – Distribuição da destruição de exergia no ciclo de refrigeração por equipamentos.

A quantidade de exergia destruída referente aos equipamentos do sistema pode ser visualizada nos ciclos de etileno e propileno separadamente na Figura 6.6.

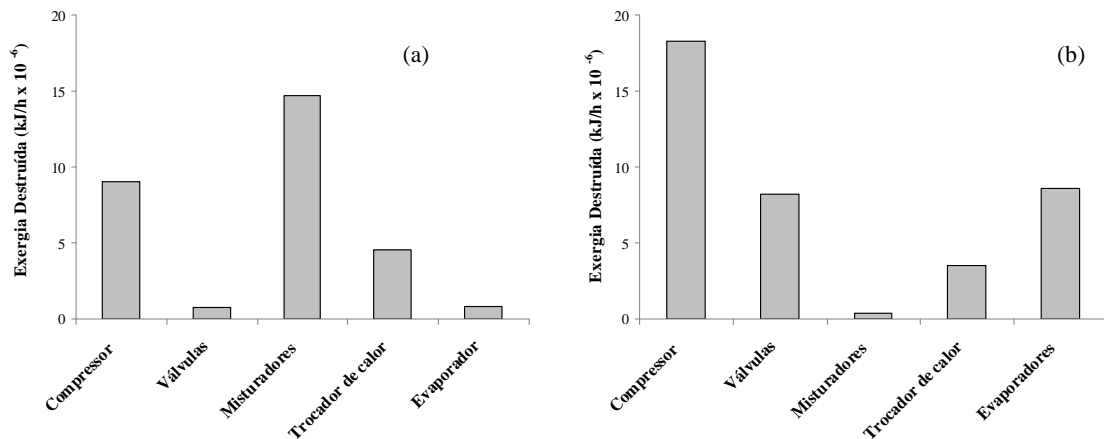


Figura 6.6 - Destruição de exergia: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.

Como mostrado na Figura 6.6, a alta destruição de exergia observada nos misturadores do ciclo de etileno é devido ao fato de que uma mistura descontrolada das correntes que saem do compressor é feita, sem considerar o seu potencial para produzir trabalho, uma vez que têm diferentes temperaturas e pressões, resultando em uma grande perda de exergia. No ciclo de propileno as maiores taxas de destruição de exergia estão nos compressores, trocador de calor e válvulas.

6.4 Análise Exergoeconômica.

A análise exergoeconômica foi realizada conforme a metodologia da Teoria do Custo Exergético de Lozano e Valero (1993) descrita no Capítulo 4. Após a modelagem do sistema através da TCE obteve-se um sistema de equações lineares com 104 equações e 96 incógnitas, que representado na forma matricial ($\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$) nos dá a matriz de incidência $\mathbf{A} \in \Re^{104 \times 96}$. Vale ressaltar que, o sistema é inconsistente, possui rank incompleto e infinitas soluções. O *software* Matlab soluciona matrizes não-quadradas através do Método dos Mínimos Quadrados utilizando Método Generalizado e Decomposição de Valores Singulares (Golub e Van Loan, 1996) na preparação da matriz.

Vale comentar que não foram encontrados na literatura trabalhos que apresentaram esse problema ao aplicar a TCE, esse fato pode estar relacionado à complexidade do sistema utilizado nesse trabalho.

Na preparação da matriz de incidências, os parâmetros de entrada recebem o valor 1 e os de saída -1. As equações 6.1 a 6.48 representam as equações elaboradas a partir da proposição 1 da TCE. Na elaboração da matriz para o cálculo dos custos exergoeconômicos são utilizadas as mesmas proposições alterando-se somente o vetor \mathbf{b} , sendo para os custos exergéticos um vetor de zeros e para os custos exergoeconômicos um vetor de custos.

- Proposição 1:

→ Ciclo etileno:

Equipamento	Equação	
Estágio de compressão 1: k-105	$Ex_{61}^* + Ex_{w_1C_2}^* = Ex_{62}^*$	(6.1)
Estágio de compressão 2: k-106	$Ex_{69}^* + Ex_{w_2C_2}^* = Ex_{70}^*$	(6.2)
Estágio de compressão 3: k-107	$Ex_{78}^* + Ex_{w_3C_2}^* = Ex_{79}^*$	(6.3)
Misturador: mix-100	$Ex_{79}^* + Ex_{70}^* + Ex_{62}^* = Ex_{49}^*$	(6.4)

Misturador: mix-106	$Ex_{56}^* + Ex_{60}^* = Ex_{61}^*$	(6.5)
Misturador: mix-107	$Ex_{64}^* + Ex_{68}^* = Ex_{69}^*$	(6.6)
Misturador: mix-108	$Ex_{72}^* + Ex_{76}^* + Ex_{77}^* = Ex_{78}^*$	(6.7)
Trocador de Calor: e-101	$Ex_{49}^* + Ex_{\text{água } 1}^* = Ex_{50}^* + Ex_{\text{água } 2}^*$	(6.8)
Válvula: v-105	$Ex_{58}^* = Ex_{63}^*$	(6.9)
Válvula: v-106	$Ex_{66}^* = Ex_{71}^*$	(6.10)
Válvula: v-107	$Ex_{54}^* = Ex_{55}^*$	(6.11)
Separador -55	$Ex_{55}^* = Ex_{56}^* + Ex_{57}^*$	(6.12)
Separador -75	$Ex_{63}^* = Ex_{64}^* + Ex_{65}^*$	(6.13)
Separador -101	$Ex_{71}^* = Ex_{72}^* + Ex_{73}^*$	(6.14)
Evaporador: cd dec1	$Ex_{74}^* + Ex_{\text{ent.cond. demet}}^* = Ex_{76}^* + Ex_{\text{metano + hidrogênio}}^* + Ex_{\text{reflux demet}}^*$	(6.15)
Tê: tee-106	$Ex_{57}^* = Ex_{58}^* + Ex_{59}^*$	(6.16)
Tê: tee-107	$Ex_{65}^* = Ex_{66}^* + Ex_{67}^*$	(6.17)
Tê: tee-108	$Ex_{73}^* = Ex_{74}^* + Ex_{75}^*$	(6.18)

→ Trocadores de calor:

Equipamento	Equação	
Trocador de Calor: A	$Ex_{11}^* + Ex_{50}^* = Ex_{36}^* + Ex_{51}^*$	(6.19)
Trocador de Calor: B	$Ex_{26}^* + Ex_{51}^* = Ex_{37}^* + Ex_{52}^*$	(6.20)
Trocador de Calor: C	$Ex_{29}^* + Ex_{52}^* = Ex_{27}^* + Ex_{53}^*$	(6.21)
Trocador de Calor: D	$Ex_{32}^* + Ex_{53}^* = Ex_{33}^* + Ex_{54}^*$	(6.22)

→ Ciclo de Propileno

Equipamento	Equação	
Estágio de compressão 1: k-101	$Ex_{25}^* + Ex_{w_1 C_3}^* = Ex_1^*$	(6.23)
Estágio de compressão 2: k-102	$Ex_{44}^* + Ex_{w_2 C_3}^* = Ex_2^*$	(6.24)
Estágio de compressão 3: k-103	$Ex_{45}^* + Ex_{w_3 C_3}^* = Ex_3^*$	(6.25)
Estágio de compressão 4: k-104	$Ex_{43}^* + Ex_{w_4 C_3}^* = Ex_4^*$	(6.26)
Misturador: mix-101	$Ex_{23}^* + Ex_{33}^* + Ex_{35}^* + Ex_{42}^* = Ex_{25}^*$	(6.27)
Misturador: mix-102	$Ex_{18}^* + Ex_{27}^* + Ex_{39}^* + Ex_{40}^* = Ex_{44}^*$	(6.28)
Misturador: mix-103	$Ex_{13}^* + Ex_{37}^* + Ex_{38}^* = Ex_{45}^*$	(6.29)
Misturador: mix-104	$Ex_8^* + Ex_{36}^* = Ex_{43}^*$	(6.30)
Misturador: mix-105	$Ex_1^* + Ex_2^* + Ex_3^* + Ex_4^* = Ex_5^*$	(6.31)
Trocador de Calor: e-104	$Ex_5^* + Ex_{água\ 3}^* = Ex_6^* + Ex_{água\ 4}^*$	(6.32)
Válvula: v-100	$Ex_6^* = Ex_7^*$	(6.33)
Válvula: v-101	$Ex_{10}^* = Ex_{12}^*$	(6.34)
Válvula: v-102	$Ex_{16}^* = Ex_{17}^*$	(6.35)
Válvula: v-103	$Ex_{20}^* = Ex_{22}^*$	(6.36)
Separador 18	$Ex_7^* = Ex_8^* + Ex_9^*$	(6.37)
Separador 4	$Ex_{12}^* = Ex_{13}^* + Ex_{14}^*$	(6.38)
Separador -24	$Ex_{17}^* = Ex_{18}^* + Ex_{19}^*$	(6.39)
Separador -40	$Ex_{22}^* = Ex_{23}^* + Ex_{24}^*$	(6.40)
Evaporador: cd dec2	$Ex_{31}^* + Ex_{ent.cond. deet}^* = Ex_{39}^* + Ex_{10 (deet)}^* + Ex_{reflux deet}^*$	(6.41)

Evaporador: cd frac et	$Ex_{34}^* + Ex_{SC_2, \text{ent.cond.}}^* = Ex_{35}^* + Ex_{\text{etileno}}^* + Ex_{SC_2, \text{reflux}}^*$	(6.42)
Tê: tee-100	$Ex_9^* = Ex_{10}^* + Ex_{11}^*$	(6.43)
Tê: tee-101	$Ex_{14}^* = Ex_{15}^* + Ex_{16}^*$	(6.44)
Tê: tee-102	$Ex_{19}^* = Ex_{20}^* + Ex_{21}^*$	(6.45)
Tê: tee-103	$Ex_{24}^* = Ex_{32}^* + Ex_{34}^* + Ex_{41}^*$	(6.46)
Tê: tee-104	$Ex_{21}^* = Ex_{29}^* + Ex_{30}^* + Ex_{31}^*$	(6.47)
Tê: tee-105	$Ex_{15}^* = Ex_{26}^* + Ex_{28}^*$	(6.48)

Os custos dos fluxos de entrada e saída do sistema são considerados iguais as suas exergias, com exceção daqueles que não tem aproveitamento posterior como descreve a proposição 3.

- Proposição 2:

Corrente	Equação	
Entrada de Água: e-101	$Ex_{\text{água } 1}^* = Ex_{\text{água } 1}$	(6.49)
Entrada de Água: e-104	$Ex_{\text{água } 3}^* = Ex_{\text{água } 3}$	(6.50)
Energia elétrica: k-105	$Ex_{w_1 C_2}^* = Ex_{w_1 C_2}$	(6.51)
Energia elétrica: k-106	$Ex_{w_2 C_2}^* = Ex_{w_2 C_2}$	(6.52)
Energia elétrica: k-107	$Ex_{w_3 C_2}^* = Ex_{w_3 C_2}$	(6.53)
Energia elétrica: k-101	$Ex_{w_1 C_3}^* = Ex_{w_1 C_3}$	(6.54)
Energia elétrica: k-102	$Ex_{w_2 C_3}^* = Ex_{w_2 C_3}$	(6.55)
Energia elétrica: k-103	$Ex_{w_3 C_3}^* = Ex_{w_3 C_3}$	(6.56)
Energia elétrica: k-104	$Ex_{w_4 C_3}^* = Ex_{w_4 C_3}$	(6.57)

- Proposição 3:

Corrente

Equação

$$\text{Saída de Água: e-101} \quad Ex_{\text{água } 2}^* = 0 \quad (6.58)$$

$$\text{Saída de Água: e-104} \quad Ex_{\text{água } 4}^* = 0 \quad (6.59)$$

As proposições 4a e 4b completam a formação da matriz **A**. Estas proposições dão origem às equações de distribuição de custos e dependem dos critérios de atribuição adotados.

- Proposição 4a:

Equipamento

Equação

$$\text{Misturador: mix-100} \quad k_{62} = \frac{Ex_{62}^*}{Ex_{62}} = \frac{Ex_{49}^*}{Ex_{49}} = k_{49} \quad (6.60)$$

$$\text{Misturador: mix-100} \quad k_{70} = \frac{Ex_{70}^*}{Ex_{70}} = \frac{Ex_{49}^*}{Ex_{49}} = k_{49} \quad (6.61)$$

$$\text{Misturador: mix-100} \quad k_{79} = \frac{Ex_{79}^*}{Ex_{79}} = \frac{Ex_{49}^*}{Ex_{49}} = k_{49} \quad (6.62)$$

$$\text{Misturador: mix-106} \quad k_{56} = \frac{Ex_{56}^*}{Ex_{56}} = \frac{Ex_{61}^*}{Ex_{61}} = k_{61} \quad (6.63)$$

$$\text{Misturador: mix-106} \quad k_{60} = \frac{Ex_{60}^*}{Ex_{60}} = \frac{Ex_{61}^*}{Ex_{61}} = k_{61} \quad (6.64)$$

$$\text{Misturador: mix-107} \quad k_{68} = \frac{Ex_{68}^*}{Ex_{68}} = \frac{Ex_{69}^*}{Ex_{69}} = k_{69} \quad (6.65)$$

$$\text{Misturador: mix-107} \quad k_{64} = \frac{Ex_{64}^*}{Ex_{64}} = \frac{Ex_{69}^*}{Ex_{69}} = k_{69} \quad (6.66)$$

$$\text{Misturador: mix-108} \quad k_{72} = \frac{Ex_{72}^*}{Ex_{72}} = \frac{Ex_{78}^*}{Ex_{78}} = k_{78} \quad (6.67)$$

$$\text{Misturador: mix-108} \quad k_{76} = \frac{Ex_{76}^*}{Ex_{76}} = \frac{Ex_{78}^*}{Ex_{78}} = k_{78} \quad (6.68)$$

$$\text{Misturador: mix-108} \quad k_{77} = \frac{Ex_{77}^*}{Ex_{77}} = \frac{Ex_{77}^*}{Ex_{77}} = k_{77} \quad (6.69)$$

$$\text{Misturador: mix-101} \quad k_{42} = \frac{Ex_{42}^*}{Ex_{42}} = \frac{Ex_{25}^*}{Ex_{25}} = k_{25} \quad (6.70)$$

$$\text{Misturador: mix-101} \quad k_{23} = \frac{Ex_{23}^*}{Ex_{23}} = \frac{Ex_{25}^*}{Ex_{25}} = k_{25} \quad (6.71)$$

$$\text{Misturador: mix-101} \quad k_{33} = \frac{Ex_{33}^*}{Ex_{33}} = \frac{Ex_{25}^*}{Ex_{25}} = k_{25} \quad (6.72)$$

$$\text{Misturador: mix-101} \quad k_{35} = \frac{Ex_{35}^*}{Ex_{35}} = \frac{Ex_{25}^*}{Ex_{25}} = k_{25} \quad (6.73)$$

$$\text{Misturador: mix-102} \quad k_{18} = \frac{Ex_{18}^*}{Ex_{18}} = \frac{Ex_{44}^*}{Ex_{44}} = k_{44} \quad (6.74)$$

$$\text{Misturador: mix-102} \quad k_{27} = \frac{Ex_{27}^*}{Ex_{27}} = \frac{Ex_{44}^*}{Ex_{44}} = k_{44} \quad (6.75)$$

$$\text{Misturador: mix-102} \quad k_{39} = \frac{Ex_{39}^*}{Ex_{39}} = \frac{Ex_{44}^*}{Ex_{44}} = k_{44} \quad (6.76)$$

$$\text{Misturador: mix-102} \quad k_{40} = \frac{Ex_{40}^*}{Ex_{40}} = \frac{Ex_{44}^*}{Ex_{44}} = k_{44} \quad (6.77)$$

$$\text{Misturador: mix-103} \quad k_{13} = \frac{Ex_{13}^*}{Ex_{13}} = \frac{Ex_{45}^*}{Ex_{45}} = k_{45} \quad (6.78)$$

$$\text{Misturador: mix-103} \quad k_{37} = \frac{Ex_{37}^*}{Ex_{37}} = \frac{Ex_{45}^*}{Ex_{45}} = k_{45} \quad (6.79)$$

$$\text{Misturador: mix-103} \quad k_{38} = \frac{Ex_{38}^*}{Ex_{38}} = \frac{Ex_{45}^*}{Ex_{45}} = k_{45} \quad (6.80)$$

$$\text{Misturador: mix-104} \quad k_{36} = \frac{Ex_{36}^*}{Ex_{36}} = \frac{Ex_{43}^*}{Ex_{43}} = k_{43} \quad (6.81)$$

$$\text{Misturador: mix-104} \quad k_8 = \frac{Ex_8^*}{Ex_8} = \frac{Ex_{43}^*}{Ex_{43}} = k_{43} \quad (6.82)$$

$$\text{Misturador: mix-105} \quad k_1 = \frac{Ex^*_{1}}{Ex_1} = \frac{Ex^*_{5}}{Ex_5} = k_5 \quad (6.83)$$

$$\text{Misturador: mix-105} \quad k_2 = \frac{Ex^*_{2}}{Ex_2} = \frac{Ex^*_{5}}{Ex_5} = k_5 \quad (6.84)$$

$$\text{Misturador: mix-105} \quad k_3 = \frac{Ex^*_{3}}{Ex_3} = \frac{Ex^*_{5}}{Ex_5} = k_5 \quad (6.85)$$

$$\text{Misturador: mix-105} \quad k_4 = \frac{Ex^*_{4}}{Ex_4} = \frac{Ex^*_{5}}{Ex_5} = k_5 \quad (6.86)$$

- Proposição 4b:

Equipamento

Equação

$$\text{Separador -55} \quad k_{56} = \frac{Ex^*_{56}}{Ex_{56}} = \frac{Ex^*_{57}}{Ex_{57}} = k_{57} \quad (6.87)$$

$$\text{Separador -75} \quad k_{64} = \frac{Ex^*_{64}}{Ex_{64}} = \frac{Ex^*_{65}}{Ex_{65}} = k_{65} \quad (6.88)$$

$$\text{Separador -101} \quad k_{72} = \frac{Ex^*_{72}}{Ex_{72}} = \frac{Ex^*_{73}}{Ex_{73}} = k_{73} \quad (6.89)$$

$$\text{Tê: tee-106} \quad k_{59} = \frac{Ex^*_{59}}{Ex_{59}} = \frac{Ex^*_{58}}{Ex_{58}} = k_{58} \quad (6.90)$$

$$\text{Tê: tee-107} \quad k_{66} = \frac{Ex^*_{66}}{Ex_{66}} = \frac{Ex^*_{67}}{Ex_{67}} = k_{67} \quad (6.91)$$

$$\text{Tê: tee-108} \quad k_{74} = \frac{Ex^*_{74}}{Ex_{74}} = \frac{Ex^*_{75}}{Ex_{75}} = k_{75} \quad (6.92)$$

$$\text{Separador 18} \quad k_8 = \frac{Ex^*_8}{Ex_8} = \frac{Ex^*_9}{Ex_9} = k_9 \quad (6.93)$$

$$\text{Separador 4} \quad k_{13} = \frac{Ex^*_{13}}{Ex_{13}} = \frac{Ex^*_{14}}{Ex_{14}} = k_{14} \quad (6.94)$$

$$\text{Separador -24} \quad k_{18} = \frac{Ex_{18}^*}{Ex_{18}} = \frac{Ex_{19}^*}{Ex_{19}} = k_{19} \quad (6.95)$$

$$\text{Separador -40} \quad k_{23} = \frac{Ex_{23}^*}{Ex_{23}} = \frac{Ex_{24}^*}{Ex_{24}} = k_{24} \quad (6.96)$$

$$\text{Tê: tee-100} \quad k_{11} = \frac{Ex_{11}^*}{Ex_{11}} = \frac{Ex_{10}^*}{Ex_{10}} = k_{10} \quad (6.97)$$

$$\text{Tê: tee-101} \quad k_{15} = \frac{Ex_{15}^*}{Ex_{15}} = \frac{Ex_{16}^*}{Ex_{16}} = k_{16} \quad (6.98)$$

$$\text{Tê: tee-102} \quad k_{20} = \frac{Ex_{20}^*}{Ex_{20}} = \frac{Ex_{21}^*}{Ex_{21}} = k_{21} \quad (6.99)$$

$$\text{Tê: tee-103} \quad k_{41} = \frac{Ex_{41}^*}{Ex_{41}} = \frac{Ex_{34}^*}{Ex_{34}} = k_{34} \quad (6.100)$$

$$\text{Tê: tee-103} \quad k_{41} = \frac{Ex_{41}^*}{Ex_{41}} = \frac{Ex_{32}^*}{Ex_{32}} = k_{32} \quad (6.101)$$

$$\text{Tê: tee-104} \quad k_{30} = \frac{Ex_{30}^*}{Ex_{30}} = \frac{Ex_{31}^*}{Ex_{31}} = k_{31} \quad (6.102)$$

$$\text{Tê: tee-104} \quad k_{30} = \frac{Ex_{30}^*}{Ex_{30}} = \frac{Ex_{29}^*}{Ex_{29}} = k_{29} \quad (6.103)$$

$$\text{Tê: tee-105} \quad k_{28} = \frac{Ex_{28}^*}{Ex_{28}} = \frac{Ex_{26}^*}{Ex_{26}} = k_{26} \quad (6.104)$$

6.4.1 Custos Exergéticos.

Os custos exergéticos foram calculados para cada corrente do sistema de refrigeração, foi encontrado um valor total de $3,6 \times 10^9$ kJ/h, sendo 26% para o ciclo de etileno ($9,36 \times 10^8$ kJ/h) e 74% para o ciclo de propileno ($2,67 \times 10^9$ kJ/h). A Figura 6.7 mostra a distribuição dos custos exergéticos pelos ciclos de etileno e propileno. O fato do ciclo de propileno possuir maior custo pode estar relacionado ao ciclo ser constituído por um número maior de equipamentos e também por fornecer utilidades frias a duas colunas de destilação.

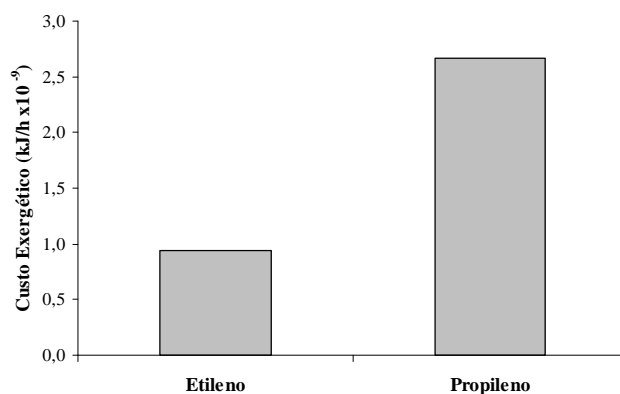


Figura 6.7 – Custos Exergéticos por ciclo.

A Figura 6.8 mostra os custos exergéticos distribuídos pelos equipamentos do sistema dentro dos ciclos, separadamente. Pode-se observar que as válvulas, separadores e tês são os equipamentos que possuem maior custo exergético, este fato pode estar relacionado a expansão que ocorre nestes equipamentos.

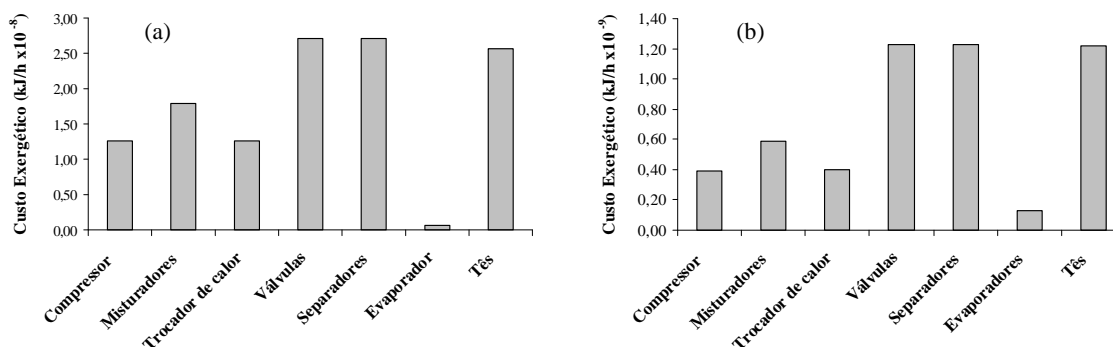


Figura 6.8 - Custos Exergéticos por equipamento: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.

6.4.1.1 Custos Exergéticos Unitários.

Observa-se na Tabela 6.13 que os resultados para os custos exergéticos unitários de cada fluxo são maiores do que a unidade, ou seja, seu valor de exergia é menor do que seu custo exergético. Esta variável depende da qualidade do funcionamento e expressa quantas vezes a exergia gasta pelo sistema para produzir uma corrente é maior que o valor exergético da mesma corrente. As correntes de 1 a 48 pertencem ao ciclo de propileno e as de 49 a 79 ao ciclo de etileno, portanto pode-se observar que o ciclo de etileno possui maiores custos exergéticos

unitários, isso pode estar relacionado com as baixas temperaturas que o ciclo precisa gerar, aumentando seu gasto exergético.

Os custos exergéticos unitários relacionados a água e a energia elétrica possuem valor igual a 1, ou seja, seu valor de exergia equivale ao seu custo exergético. E as correntes de água que saem dos trocadores de calor possuem valor igual a 0, pois seus valores já foram contabilizados na entrada do trocador.

Tabela 6.13 – Custos Exergéticos Unitários.

Corrente	Condições Atuais	Corrente	Condições Atuais	Corrente	Condições Atuais
k ₁	1,33	k ₂₇	1,72	k ₅₅	2,84
k ₂	1,40	k ₂₈	1,72	k ₅₆	2,36
k ₃	1,56	k ₂₉	1,79	k ₅₇	2,88
k ₄	1,56	k ₃₀	1,84	k ₅₈	2,82
k ₅	1,42	k ₃₁	1,87	k ₅₉	2,96
k ₆	1,65	k ₃₂	1,40	k ₆₀	1,67
k ₇	1,69	k ₃₃	1,91	k ₆₁	1,84
k ₈	1,62	k ₃₄	1,93	k ₆₂	1,44
k ₉	1,71	k ₃₅	1,82	k ₆₃	2,87
k ₁₀	1,71	k ₃₆	1,62	k ₆₄	2,67
k ₁₁	1,70	k ₃₇	1,66	k ₆₅	2,88
k ₁₂	1,73	k ₃₈	1,63	k ₆₆	2,85
k ₁₃	1,65	k ₃₉	1,66	k ₆₇	2,90
k ₁₄	1,73	k ₄₀	1,69	k ₆₈	2,40
k ₁₅	1,71	k ₄₁	1,69	k ₆₉	2,46
k ₁₆	1,73	k ₄₂	1,84	k ₇₀	1,47
k ₁₇	1,80	k ₄₃	1,62	k ₇₁	2,91
k ₁₈	1,75	k ₄₄	1,70	k ₇₂	2,82
k ₁₉	1,80	k ₄₅	1,65	k ₇₃	2,92
k ₂₀	1,78	k ₄₉	2,51	k ₇₄	2,92
k ₂₁	1,86	k ₅₀	3,27	k ₇₅	2,92
k ₂₂	1,80	k ₅₁	3,28	k ₇₆	2,72
k ₂₃	1,82	k ₅₂	3,28	k ₇₇	2,71
k ₂₄	1,80	k ₅₃	3,28	k ₇₈	2,72
k ₂₅	1,84	k ₅₄	2,80	k ₇₉	2,16
k ₂₆	1,71				

6.4.2 Custos Exergoeconômicos.

O cálculo dos custos monetários de um sistema ou planta industrial envolvidos no processo de produção possui grande importância, principalmente, quando estes custos podem ser calculados nos vários sub-sistemas ou equipamentos que constituem o sistema ou planta industrial (Silva, 2002).

Os custos exergoeconômicos foram calculados através da TCE para cada corrente do sistema de refrigeração e totalizaram um valor total de $1,19 \times 10^6$ R\$/h, sendo 16% correspondentes ao ciclo de etileno e 84% ao ciclo de propileno. Como já mencionado no item 6.4.1, o fato do ciclo de propileno possuir maior custo pode estar relacionado ao ciclo ser constituído por um número maior de equipamentos e também por fornecer utilidades frias a 2 colunas de destilação. A Figura 6.9 mostra a proporção dos custos exergoeconômicos por ciclo. Vale ressaltar que para o cálculo do balanço de custos que compõe o vetor **b** do sistema de equações lineares foram utilizados os conceitos empregados por Rojas (2007).

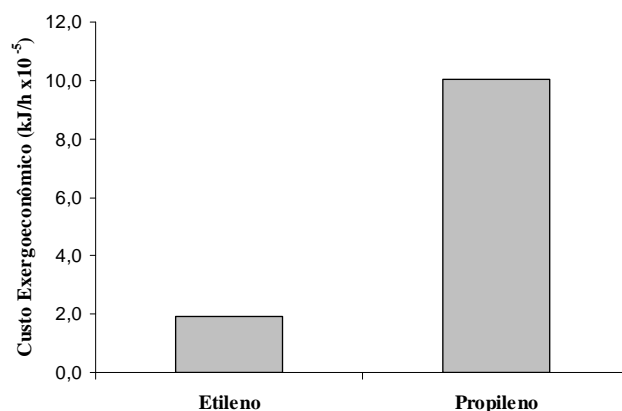


Figura 6.9 – Custos Exergoeconômicos por ciclo.

A Figura 6.10 mostra os custos exergoeconômicos distribuídos pelos equipamentos do sistema dentro dos ciclos, separadamente. Pode-se observar que da mesma forma dos custos exergéticos, as válvulas, separadores e tês são os equipamentos que possuem maior custo, este fato pode estar relacionado a expansão que ocorre nestes equipamentos.

O custo exergoeconômico da energia elétrica e água utilizados no sistema são calculados com base nos valores fornecidos pelas companhias distribuidoras locais (Santo André), e seus valores são de $6,18 \times 10^{-5}$ R\$/kJ e 9,36 R\$/m³, respectivamente.

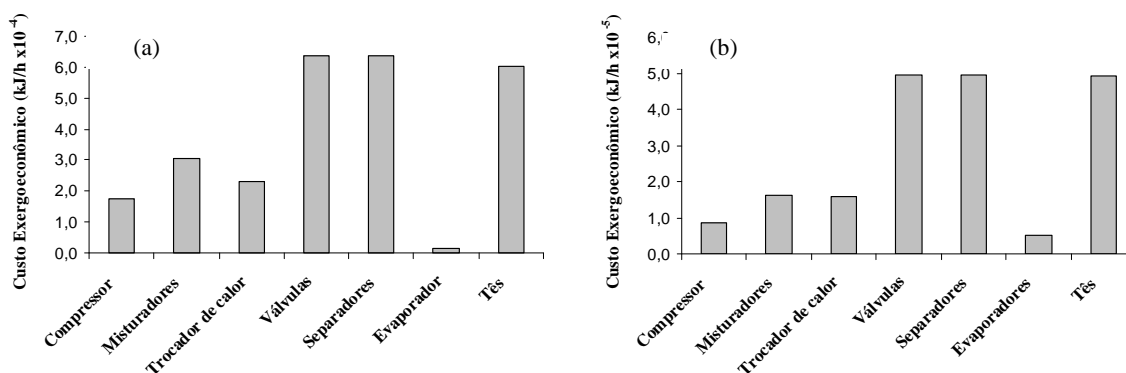


Figura 6.10 - Custos Exergoeconômicos por equipamento: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.

6.4.2.1 Custos Exergoeconômicos Unitários.

Na Tabela 6.14 são apresentados os custos exergoeconômicos unitários. Pode-se observar que as correntes que entram e saem dos tês possuem o mesmo custo exergoeconômico unitário, conforme a regra imposta pela proposição 4b. Da mesma forma ocorre para as correntes dos misturadores de acordo com a proposição 4a.

Tabela 6.14 – Custos Exergoeconômicos Unitários.

Corrente	Condições Atuais	Corrente	Condições Atuais	Corrente	Condições Atuais
c ₁	0,20	c ₂₇	0,69	c ₅₅	0,66
c ₂	0,32	c ₂₈	0,70	c ₅₆	0,56
c ₃	0,45	c ₂₉	0,73	c ₅₇	0,67
c ₄	0,49	c ₃₀	0,74	c ₅₈	0,66
c ₅	0,31	c ₃₁	0,74	c ₅₉	0,68
c ₆	0,65	c ₃₂	0,66	c ₆₀	0,41
c ₇	0,67	c ₃₃	0,78	c ₆₁	0,45
c ₈	0,57	c ₃₄	0,76	c ₆₂	0,23
c ₉	0,69	c ₃₅	0,76	c ₆₃	0,67
c ₁₀	0,69	c ₃₆	0,57	c ₆₄	0,63
c ₁₁	0,69	c ₃₇	0,61	c ₆₅	0,67
c ₁₂	0,70	c ₃₈	0,60	c ₆₆	0,67
c ₁₃	0,61	c ₃₉	0,68	c ₆₇	0,68
c ₁₄	0,70	c ₄₀	0,69	c ₆₈	0,58
c ₁₅	0,70	c ₄₁	0,72	c ₆₉	0,59
c ₁₆	0,70	c ₄₂	0,76	c ₇₀	0,20
c ₁₇	0,73	c ₄₃	0,57	c ₇₁	0,69
c ₁₈	0,71	c ₄₄	0,69	c ₇₂	0,68
c ₁₉	0,73	c ₄₅	0,61	c ₇₃	0,69
c ₂₀	0,73	c ₄₉	0,35	c ₇₄	0,69
c ₂₁	0,74	c ₅₀	0,60	c ₇₅	0,69
c ₂₂	0,74	c ₅₁	0,60	c ₇₆	0,68
c ₂₃	0,75	c ₅₂	0,61	c ₇₇	0,68
c ₂₄	0,74	c ₅₃	0,62	c ₇₈	0,68
c ₂₅	0,76	c ₅₄	0,65	c ₇₉	0,22
c ₂₆	0,70				

6.5 Novas Condições Operacionais Utilizando o Método Tentativa e Erro.

Com o objetivo de verificar a possibilidade de reduzir a exergia destruída e os custos do sistema de refrigeração do processo de produção de etileno e propileno aplicou-se o método tentativa e erro no ciclo de etileno do sistema.

6.5.1. Análise Exergética.

Na análise exergética do sistema, após a identificação e quantificação das perdas de exergia, algumas variáveis operacionais do ciclo de refrigeração de etileno foram alteradas na tentativa de reduzir essas perdas exergéticas.

É importante comentar que no ciclo de etileno foi possível fazer algumas alterações nas condições operacionais, a fim de realizar uma análise de sensibilidade para avaliar a sua influência sobre as perdas exergéticas. No ciclo de propileno, a sensibilidade dessas condições operacionais é muito alta, não sendo possível alterá-las de forma aleatória, mostrando que neste deve ser feito de uma forma mais sistemática, como por um método de otimização. Por este motivo, esta etapa do trabalho concentrou-se no ciclo de etileno.

O objetivo da aplicação deste método foi propor novas condições operacionais para as correntes que entram no misturador MIX-100, uma vez que este equipamento possui a maior quantidade de exergia destruída do ciclo de etileno. Para alcançar esse objetivo, é necessário diminuir a grande diferença de temperatura e pressão entre as correntes que alimentam o misturador, uma vez que o potencial existente entre elas está perdido, sem produzir trabalho, o que significa que uma grande quantidade de exergia é destruída. Em seguida, as temperaturas nas correntes de saída do compressor (fluxos de 62, 70 e 79 - Figura 6.3) foram alteradas, provocando, conseqüentemente, uma mudança em suas pressões. Não é possível alterar a pressão no fluxo de 79, porque esta é uma restrição do processo. Alguns testes mudando essas variáveis foram realizados e a Tabela 6.16 apresenta o melhor conjunto de condições operacionais (temperaturas e pressões), dentre as condições testadas que levou a uma perda mínima de exergia.

Tabela 6.15 – Condições atuais e propostas para o misturador do ciclo de etileno.

Corrente	Equipamento	Condições atuais		Condições Propostas	
		T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
62	Compressor – Estágio 1	204,8	265,2	236,9	391,7
70	Compressor – Estágio 2	277,1	441,7	176,9	135,8
79	Compressor – Estágio 3	283,6	18	157,9	18

Depois de propor novas condições operacionais, uma nova análise exergética foi realizada e as condições operacionais da Tabela 6.16, causaram uma diminuição de 4,86 % na exergia destruída em todo o sistema. A exergia destruída para o compressor, misturadores, trocador de calor e evaporador também foram reduzidas para o ciclo de etileno, 33%, 10,5%, 43,5% e 85,9%, respectivamente, conforme mostra a Figura 6.11.

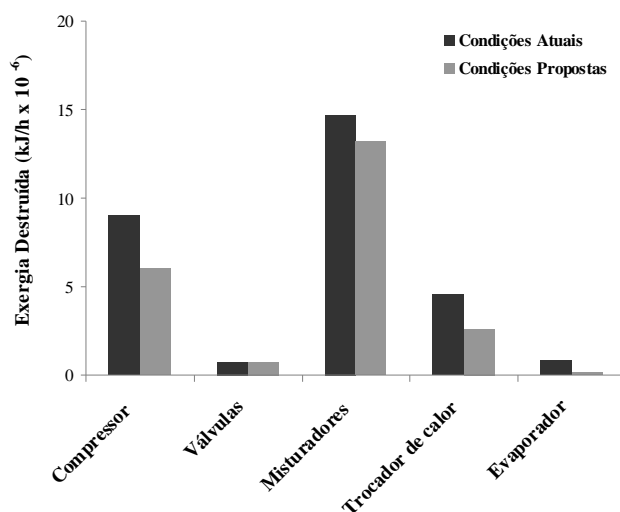


Figura 6.11 – Análise exergética após aplicação de novas condições operacionais.

Neste trabalho, a eficiência exergética (Bejan *et al.*, 1996) foi definida como a razão entre a soma da exergia das correntes de saída e a soma da exergia das correntes de entrada (materiais, calor e/ou trabalho).

A Tabela 6.16 mostra a eficiência exergética para os equipamentos do ciclo de etileno, que apresentaram uma variação significativa na sua eficiência, ressaltando que a eficiência do

compressor foi calculada considerando os três estágios de compressão como apenas um compressor. A eficiência exergética foi calculada usando as equações 6.105, 6.106, 6.107 e 6.108, respectivamente, para compressores, válvulas, misturadores, trocadores de calor e evaporadores.

$$\mathcal{E}_{comp} = \frac{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_s}{\dot{W}_i} \quad (6.105)$$

$$\mathcal{E}_{val} = \frac{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_s}{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e} \quad (6.106)$$

$$\mathcal{E}_{mis} = \frac{\dot{m}_s Ex_s}{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_e} \quad (6.107)$$

$$\mathcal{E}_E = \frac{(\dot{m}_s Ex_s - \dot{m}_e Ex_e)_{corrente\ fria}}{(\dot{m}_e Ex_e - \dot{m}_s Ex_s)_{corrente\ quente}} \quad (6.108)$$

Tabela 6.16 – Eficiência Exergética para o ciclo de etileno (condições atuais e propostas)

Equipamento	Condições Atuais (%)	Condições Propostas (%)
Compressor	75,0	79,3
Misturador (MIX – 100)	62,0	63,0
Trocador de Calor (E – 101)	81,7	88,6
Evaporador (Cd DeC1)	86,2	97,7

É importante ressaltar que as mudanças nas condições operacionais que envolvam evaporadores e válvulas de expansão requerem um estudo mais específico, como o uso de um método de otimização, por exemplo, a aplicação da metodologia de otimização termoeconômica como será apresentado no item 6.4. Conclui-se também que a aplicação de uma metodologia de

otimização é mais adequada para o problema, pois torna possível a otimização do sistema de refrigeração por inteiro. Vale ressaltar que esta etapa do trabalho foi publicada por Fábrega *et al.* (2010) na revista Energy e encontra-se no Anexo D, destaca-se que os resultados do artigo são diferentes dos resultados apresentados neste Capítulo por diferenças na simulação, porém segue a mesma metodologia.

6.5.2. Custos Exergéticos.

Como pode ser observado na Figura 6.12, com o método tentativa e erro foi possível reduzir os custos exergéticos do sistema de refrigeração. Como somente as condições operacionais do ciclo de etileno foram alteradas e não houve uma redução nos custos do ciclo de propileno. Com as novas condições operacionais observou-se uma redução do custo exergético de 5,97%.

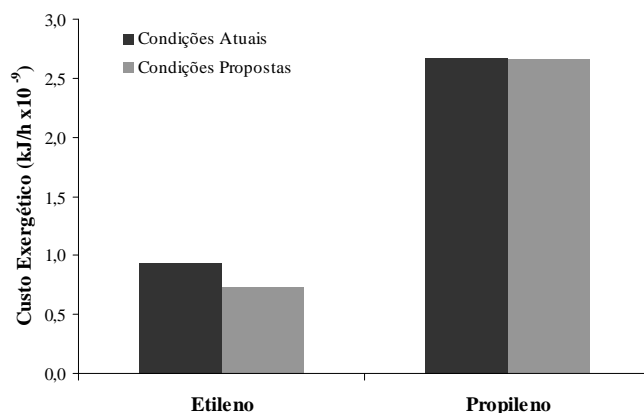


Figura 6.12 – Custos Exergéticos após aplicação de novas condições operacionais.

A redução dos custos exergéticos também pode ser observada por equipamentos para o ciclo de etileno, conforme a Figura 6.13. Nota-se que o custo exergético foi reduzido com valores significativos em todos os equipamentos do sistema.

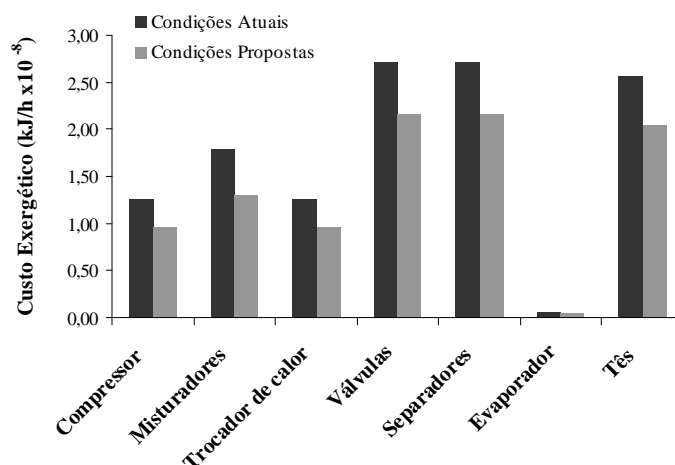


Figura 6.13 - Custos Exergéticos por equipamento após aplicação de novas condições operacionais para o ciclo de etileno.

6.5.2.1. Custos Exergéticos Unitários.

Conforme a Tabela 6.17, observou-se uma grande redução dos custos unitários em todas as correntes do ciclo de etileno com exceção da corrente 71 onde ocorreu um aumento do custo exergético unitário, este aumento pode estar relacionado com a troca térmica no evaporador. As correntes que pertencem ao ciclo de propileno não sofreram alterações significativas.

Tabela 6.17 – Custos Exergéticos Unitários: Condições Atuais e Propostas.

Corrente	Condições Atuais	Condições Propostas	Corrente	Condições Atuais	Condições Propostas	Corrente	Condições Atuais	Condições Propostas
k ₁	1,33	1,32	k ₂₇	1,72	1,70	k ₅₅	2,84	2,27
k ₂	1,40	1,40	k ₂₈	1,72	1,72	k ₅₆	2,36	1,66
k ₃	1,56	1,56	k ₂₉	1,79	1,79	k ₅₇	2,88	2,32
k ₄	1,56	1,56	k ₃₀	1,84	1,84	k ₅₈	2,82	2,26
k ₅	1,42	1,41	k ₃₁	1,87	1,88	k ₅₉	2,96	2,40
k ₆	1,65	1,64	k ₃₂	1,40	1,32	k ₆₀	1,67	0,77
k ₇	1,69	1,69	k ₃₃	1,91	1,91	k ₆₁	1,84	0,99
k ₈	1,62	1,62	k ₃₄	1,93	1,95	k ₆₂	1,44	1,14
k ₉	1,71	1,70	k ₃₅	1,82	1,81	k ₆₃	2,87	2,30
k ₁₀	1,71	1,70	k ₃₆	1,62	1,62	k ₆₄	2,67	2,01

k ₁₁	1,70	1,70	k ₃₇	1,66	1,66	k ₆₅	2,88	2,31
k ₁₂	1,73	1,72	k ₃₈	1,63	1,63	k ₆₆	2,85	2,31
k ₁₃	1,65	1,65	k ₃₉	1,66	1,64	k ₆₇	2,90	2,32
k ₁₄	1,73	1,73	k ₄₀	1,69	1,67	k ₆₈	2,40	1,64
k ₁₅	1,71	1,71	k ₄₁	1,69	1,66	k ₆₉	2,46	1,71
k ₁₆	1,73	1,73	k ₄₂	1,84	1,83	k ₇₀	1,47	1,80
k ₁₇	1,80	1,79	k ₄₃	1,62	1,62	k ₇₁	2,91	2,36
k ₁₈	1,75	1,74	k ₄₄	1,70	1,68	k ₇₂	2,82	2,35
k ₁₉	1,80	1,80	k ₄₅	1,65	1,65	k ₇₃	2,92	2,36
k ₂₀	1,78	1,77	k ₄₉	2,51	2,14	k ₇₄	2,92	2,36
k ₂₁	1,86	1,86	k ₅₀	3,27	2,54	k ₇₅	2,92	2,36
k ₂₂	1,80	1,79	k ₅₁	3,28	2,54	k ₇₆	2,72	2,33
k ₂₃	1,82	1,81	k ₅₂	3,28	2,55	k ₇₇	2,71	2,33
k ₂₄	1,80	1,79	k ₅₃	3,28	2,56	k ₇₈	2,72	2,33
k ₂₅	1,84	1,83	k ₅₄	2,80	2,24	k ₇₉	2,16	1,29
k ₂₆	1,71	1,70						

6.5.3. Custos Exergoeconômicos.

Nos cálculos para o custo exergoeconômico do sistema de refrigeração foi observada uma redução dos custos para o ciclo de etileno, este fato mostra-se coerente já que as mudanças nas condições operacionais foram no ciclo de etileno. O ciclo de propileno não sofreu alterações. Contudo, os cálculos mostraram uma economia total de 1,99% que corresponde a 23820 R\$/h. A Figura 6.14 mostra a comparação entre as condições atuais e as condições propostas para o ciclo de etileno.

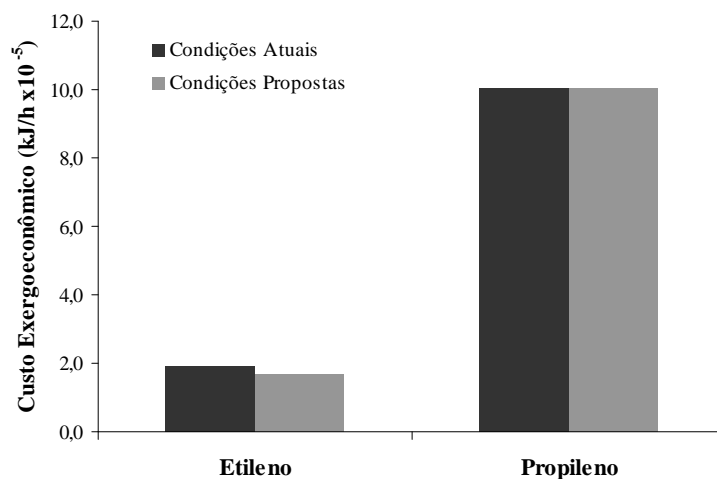


Figura 6.14 – Custos Exergoeconômicos após aplicação de novas condições operacionais.

A Figura 6.15 mostra os custos exergoeconômicos separadamente por equipamentos. Pode-se observar uma redução maior entre os equipamentos do ciclo de etileno do que para o ciclo de propileno. O ciclo de etileno após as alterações nas condições operacionais apresentou uma redução de 12,3% em relação às condições atuais do mesmo ciclo. Vale destacar também que com as novas condições operacionais foi observada uma redução de 26,5% na vazão de água do trocador de calor do ciclo de etileno e também foi observada uma redução de 0,6% no refrigerante do ciclo.

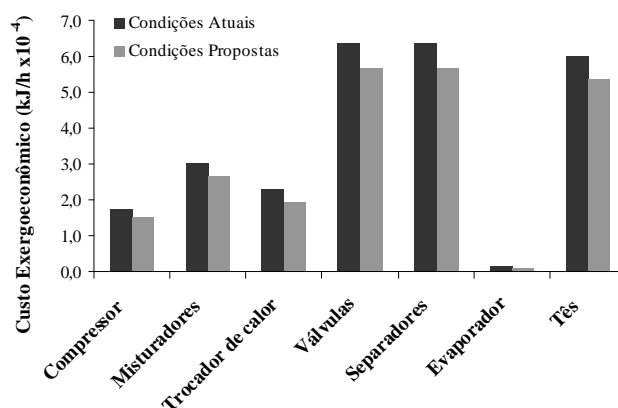


Figura 6.15 - Custos Exergoeconômicos por equipamento após aplicação de novas condições operacionais para o ciclo de etileno.

6.5.3.1. Custos Exergoeconômicos Unitários.

Da mesma forma que os custos exergéticos unitários, observou-se uma grande redução dos custos unitários em todas as correntes do ciclo de etileno com exceção da corrente 71 onde ocorreu um aumento do custo exergético unitário, este aumento pode estar relacionado com a troca térmica no evaporador, como é mostrado na Tabela 6.18. As correntes que pertencem ao ciclo de propileno não sofreram alterações significativas.

6.6 Otimização Termoeconômica.

Como já mencionado no item 6.4, o sistema de equações lineares desenvolvido neste trabalho foi solucionado através do Método dos Mínimos Quadrados, que neste caso pode ser visto como um método de otimização, encontrando a melhor solução dentre as infinitas possíveis. Portanto, a otimização do processo em si não pode ser realizada diretamente através da matriz de incidência pois a melhor solução já foi encontrada através do Método dos Mínimos Quadrados.

Tabela 6.18 - Custos Exergoeconômicos Unitários: Condições Atuais e Propostas

Corrente	Condições Atuais	Condições Propostas	Corrente	Condições Atuais	Condições Propostas	Corrente	Condições Atuais	Condições Propostas
c ₁	0,20	0,20	c ₂₇	0,69	0,70	c ₅₅	0,66	0,60
c ₂	0,32	0,32	c ₂₈	0,70	0,70	c ₅₆	0,56	0,50
c ₃	0,45	0,45	c ₂₉	0,73	0,73	c ₅₇	0,67	0,61
c ₄	0,49	0,49	c ₃₀	0,74	0,74	c ₅₈	0,66	0,60
c ₅	0,31	0,31	c ₃₁	0,74	0,74	c ₅₉	0,68	0,62
c ₆	0,65	0,65	c ₃₂	0,66	0,67	c ₆₀	0,41	0,37
c ₇	0,67	0,67	c ₃₃	0,78	0,78	c ₆₁	0,45	0,40
c ₈	0,57	0,57	c ₃₄	0,76	0,76	c ₆₂	0,23	0,20
c ₉	0,69	0,69	c ₃₅	0,76	0,76	c ₆₃	0,67	0,61
c ₁₀	0,69	0,69	c ₃₆	0,57	0,57	c ₆₄	0,63	0,57
c ₁₁	0,69	0,69	c ₃₇	0,61	0,61	c ₆₅	0,67	0,61
c ₁₂	0,70	0,70	c ₃₈	0,60	0,60	c ₆₆	0,67	0,61
c ₁₃	0,61	0,61	c ₃₉	0,68	0,68	c ₆₇	0,68	0,61
c ₁₄	0,70	0,70	c ₄₀	0,69	0,69	c ₆₈	0,58	0,52

c ₁₅	0,70	0,70	c ₄₁	0,72	0,72	c ₆₉	0,59	0,53
c ₁₆	0,70	0,70	c ₄₂	0,76	0,77	c ₇₀	0,20	0,24
c ₁₇	0,73	0,73	c ₄₃	0,57	0,57	c ₇₁	0,69	0,62
c ₁₈	0,71	0,71	c ₄₄	0,69	0,69	c ₇₂	0,68	0,62
c ₁₉	0,73	0,73	c ₄₅	0,61	0,61	c ₇₃	0,69	0,62
c ₂₀	0,73	0,73	c ₄₉	0,35	0,34	c ₇₄	0,69	0,62
c ₂₁	0,74	0,74	c ₅₀	0,60	0,51	c ₇₅	0,69	0,62
c ₂₂	0,74	0,74	c ₅₁	0,60	0,51	c ₇₆	0,68	0,62
c ₂₃	0,75	0,75	c ₅₂	0,61	0,52	c ₇₇	0,68	0,62
c ₂₄	0,74	0,74	c ₅₃	0,62	0,53	c ₇₈	0,68	0,62
c ₂₅	0,76	0,77	c ₅₄	0,65	0,59	c ₇₉	0,22	0,23
c ₂₆	0,70	0,70						

Foi observado com a aplicação do Método Tentativa e Erro que a perda exergética está relacionada aos custos do processo, ou seja, quanto menor for a perda exergética menores serão os custos. Neste contexto, foi elaborada uma função objetivo com a finalidade de minimizar a exergia destruída no sistema de refrigeração conforme Equação 6.109, bem como as restrições do problema (Equações 6.110 a 6.130). A formulação do problema é descrita abaixo, onde n é a número de equipamentos.

$$\text{minimizar } f(\dot{\mathbf{E}}\mathbf{x}_D) = \sum_{i=1}^n \dot{E}x_{D_i} \quad (6.109)$$

sujeito a

$$Ex_{62} > Ex_{61} \quad (6.110)$$

$$Ex_{70} > Ex_{69} \quad (6.111)$$

$$Ex_{79} > Ex_{78} \quad (6.112)$$

$$Ex_1 > Ex_{25} \quad (6.113)$$

$$Ex_2 > Ex_{44} \quad (6.114)$$

$$Ex_3 > Ex_{45} \quad (6.115)$$

$$Ex_4 > Ex_{43} \quad (6.116)$$

$$Ex_{54} > Ex_{55} \quad (6.117)$$

$$Ex_{58} > Ex_{63} \quad (6.118)$$

$$Ex_{66} > Ex_{71} \quad (6.119)$$

$$Ex_6 > Ex_7 \quad (6.120)$$

$$Ex_{10} > Ex_{12} \quad (6.121)$$

$$Ex_{16} > Ex_{17} \quad (6.122)$$

$$Ex_{20} > Ex_{22} \quad (6.123)$$

$$Ex_{entrada\ cddec1} > Ex_{saída\ cddec1} \quad (6.124)$$

$$Ex_{entrada\ cddec2} > Ex_{saída\ cddec2} \quad (6.125)$$

$$Ex_{entrada\ frac\ etil} > Ex_{saída\ frac\ etil} \quad (6.126)$$

$$Ex_{11} + Ex_{50} > Ex_{36} + Ex_{51} \quad (6.127)$$

$$Ex_{26} + Ex_{51} > Ex_{37} + Ex_{52} \quad (6.128)$$

$$Ex_{29} + Ex_{52} > Ex_{27} + Ex_{53} \quad (6.129)$$

$$Ex_{32} + Ex_{53} > Ex_{33} + Ex_{54} \quad (6.130)$$

A otimização do sistema de refrigeração do processo produtivo de etileno e propileno foi realizada diretamente na simulação do problema utilizando-se da formulação descrita. A ferramenta utilizada foi o *Optimizer*, contida no simulador comercial Hysys© onde foi simulado o sistema em questão. Dentre os métodos de otimização disponíveis na ferramenta *Optimizer* foi utilizado o Método SQP (*sequential quadratic programming*) cuja metodologia mostrou-se mais adequada para a otimização deste problema. Através da otimização direta utilizando o Hysys© pode-se ignorar eventuais restrições operacionais contidas nos equipamentos, pois o próprio simulador se encarrega de manter o sistema funcional. Essa é uma grande vantagem sob o ponto de vista dos analistas e projetistas de Pesquisa Operacional, que podem modelar e otimizar os processos mais rápido e eficientemente. A desvantagem é que não se conhece explicitamente as restrições adicionais contidas nos equipamentos.

Na Tabela 6.19 são mostradas as condições operacionais que foram otimizadas pelo simulador. Pode-se observar que nenhuma das variáveis foi alterada bruscamente, porém os resultados foram bastante significativos como mostrado nos itens a seguir. Vale ressaltar, que

além dos custos do processo terem sido reduzidos, as quantidades de água e energia elétrica também foram reduzidas em 38% e 17%, respectivamente. Vale comentar ainda que não ocorreram mudanças significativas nos valores de pressão.

Tabela 6.19 – Condições Operacionais Atuais e Propostas com a Otimização.

Corrente	Condições Operacionais Atuais (°C)	Condições Operacionais Propostas (°C)
6	40,00	37,18
7	18,00	17,00
12	4,00	3,00
17	-24,00	-23,00
22	-40,00	-39,54
50	29,00	29,33
51	25,00	24,26
52	8,00	8,45
53	-20,00	-22,90
54	-37,00	-38,40
55	-55,00	-56,00
63	-75,00	-76,29
71	-101,00	-101,4

6.6.1. Análise Exergética.

Após a aplicação da otimização termoeconômica no sistema de refrigeração a análise exergética foi realizada novamente. Conforme a Figura 6.16, pode-se observar que a exergia destruída de todos os equipamentos foi reduzida totalizando uma redução de 19,95%. A eficiência exergética dos equipamentos do sistema de refrigeração também foi reavaliada e os resultados obtidos mostraram que não houve redução da eficiência em nenhum equipamento.

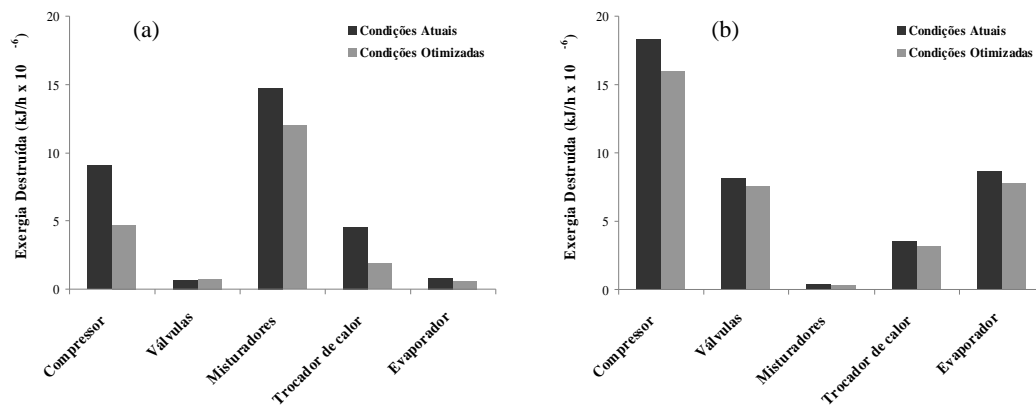


Figura 6.16 - Análise exergetica após otimização do sistema de refrigeração: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.

Além disso, de acordo com a Figura 6.17, pode-se observar que alguns equipamentos apresentaram aumento de eficiência após a otimização, como os compressores de ambos os ciclos, o trocador de calor E-101 e o evaporador Cd DeC1 presentes no ciclo de etileno.

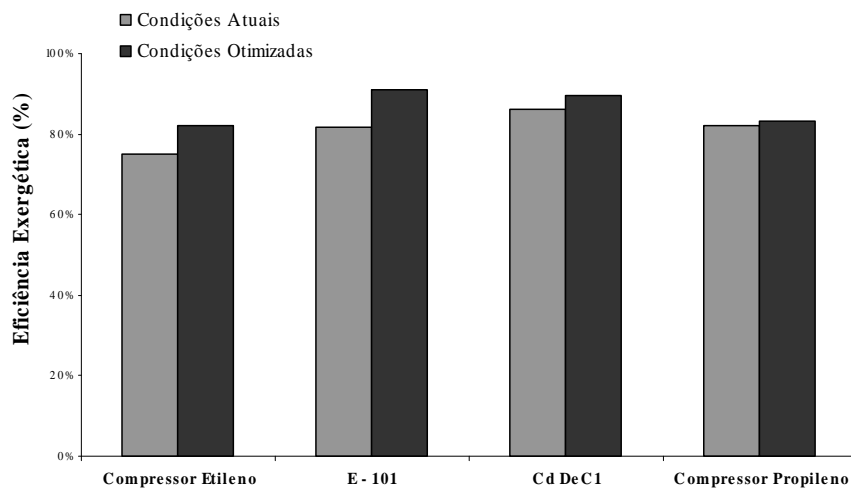


Figura 6.17 – Eficiência Exergetica após otimização do sistema de refrigeração.

6.6.2. Custos Exergéticos.

A análise exergoeconômica do sistema de refrigeração também foi refeita e os custos recalculados conforme as novas condições operacionais encontradas pela otimização termoeconômica.

Conforme a Figura 6.18, pode-se observar que os custos exergéticos dos ciclos de etileno e propileno foram reduzidos, totalizando uma redução de 10,94%.

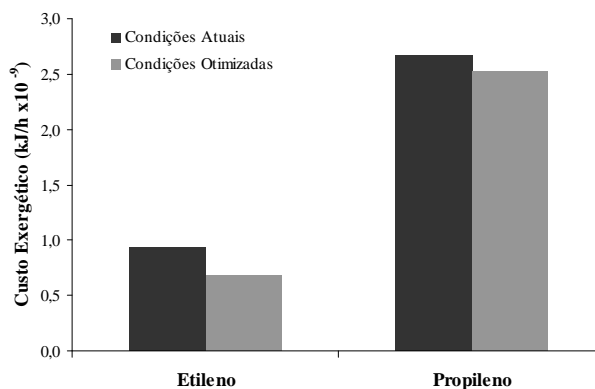


Figura 6.18 – Comparação dos custos exergéticos antes e após a otimização.

Na Figura 6.19 pode-se observar a redução dos custos exergéticos por equipamentos. Os custos exergéticos do ciclo de etileno sofreram uma redução maior, este fato pode estar relacionado ao ciclo de etileno possuir um número menor de equipamentos, porém observa-se uma redução de custos proporcional em ambos os ciclos.

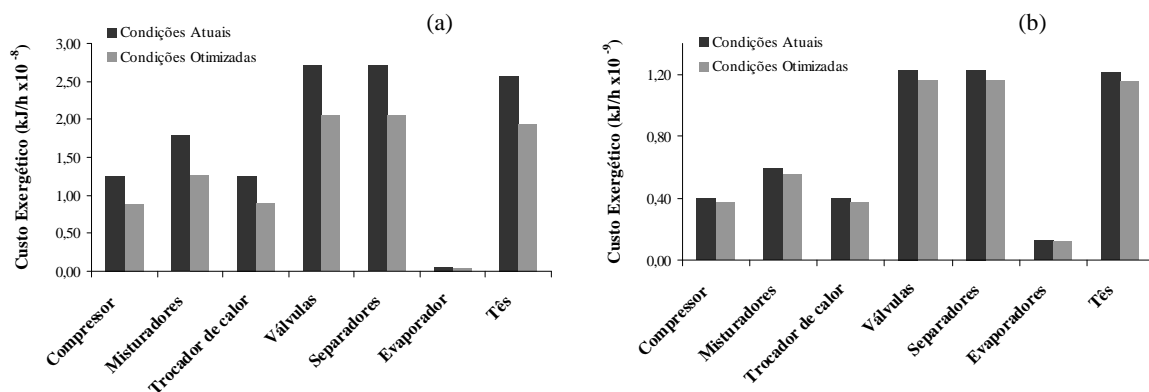


Figura 6.19 - Custos Exergéticos por equipamento após otimização: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.

6.6.2.1. Custos Exergéticos Unitários.

Na Tabela 6.20 são apresentados os custos exergéticos unitários com as condições operacionais atuais e otimizadas do sistema de refrigeração. Algumas correntes pertencentes aos trocadores que interligam os ciclos apresentaram aumento dos custos exergéticos unitários, este fato pode estar relacionado com a troca térmica nesses trocadores de calor. Nenhum custo apresentou valores abaixo da unidade.

6.6.3. Custos Exergoeconômicos.

Repetindo o cálculo para o sistema de equações lineares dos custos exergoeconômicos foi observado que os custos foram reduzidos em maior proporção para o ciclo de etileno, este fato está relacionado aos custos de água e energia elétrica do ciclo que são menores do que para o ciclo de propileno, já que o ciclo de propileno possui uma maior vazão de refrigerante para ser condensada e um compressor com quatro estágios ao invés de três estágios. No entanto, os cálculos mostraram uma economia total de 6,45% que corresponde a 77000 R\$/h. A Figura 6.20 mostra a comparação entre as condições atuais e as condições propostas para o ciclo de etileno.

Tabela 6.20 – Custos exergéticos unitários atuais e propostos após otimização.

Corrente	Condições Atuais	Condições Otimizadas	Corrente	Condições Atuais	Condições Otimizadas	Corrente	Condições Atuais	Condições Otimizadas
k ₁	1,33	1,32	k ₂₇	1,70	1,70	k ₅₅	2,84	2,23
k ₂	1,40	1,39	k ₂₈	1,71	1,72	k ₅₆	2,36	1,78
k ₃	1,56	1,50	k ₂₉	1,76	1,79	k ₅₇	2,88	2,27
k ₄	1,56	1,55	k ₃₀	1,80	1,84	k ₅₈	2,82	2,24
k ₅	1,42	1,40	k ₃₁	1,83	1,88	k ₅₉	2,96	2,32
k ₆	1,65	1,63	k ₃₂	1,44	1,32	k ₆₀	1,67	1,11
k ₇	1,69	1,67	k ₃₃	1,87	1,91	k ₆₁	1,84	1,29
k ₈	1,62	1,60	k ₃₄	1,89	1,95	k ₆₂	1,44	1,20
k ₉	1,71	1,69	k ₃₅	1,79	1,81	k ₆₃	2,87	2,28
k ₁₀	1,71	1,69	k ₃₆	1,60	1,62	k ₆₄	2,67	2,13
k ₁₁	1,70	1,68	k ₃₇	1,67	1,66	k ₆₅	2,88	2,29
k ₁₂	1,73	1,71	k ₃₈	1,65	1,63	k ₆₆	2,85	2,27

k ₁₃	1,65	1,66	k ₃₉	1,65	1,64	k ₆₇	2,90	2,30
k ₁₄	1,73	1,71	k ₄₀	1,67	1,67	k ₆₈	2,40	1,93
k ₁₅	1,71	1,70	k ₄₁	1,68	1,66	k ₆₉	2,46	1,98
k ₁₆	1,73	1,71	k ₄₂	1,80	1,83	k ₇₀	1,47	1,45
k ₁₇	1,80	1,77	k ₄₃	1,60	1,62	k ₇₁	2,91	2,31
k ₁₈	1,75	1,73	k ₄₄	1,68	1,68	k ₇₂	2,82	2,27
k ₁₉	1,80	1,77	k ₄₅	1,66	1,65	k ₇₃	2,92	2,31
k ₂₀	1,78	1,75	k ₄₉	2,11	2,14	k ₇₄	2,92	2,31
k ₂₁	1,86	1,82	k ₅₀	2,41	2,54	k ₇₅	2,92	2,31
k ₂₂	1,80	1,77	k ₅₁	2,42	2,54	k ₇₆	2,72	2,22
k ₂₃	1,82	1,79	k ₅₂	2,42	2,55	k ₇₇	2,71	2,22
k ₂₄	1,80	1,77	k ₅₃	2,44	2,56	k ₇₈	2,72	2,22
k ₂₅	1,84	1,81	k ₅₄	2,20	2,24	k ₇₉	2,16	1,76
k ₂₆	1,71	1,69						

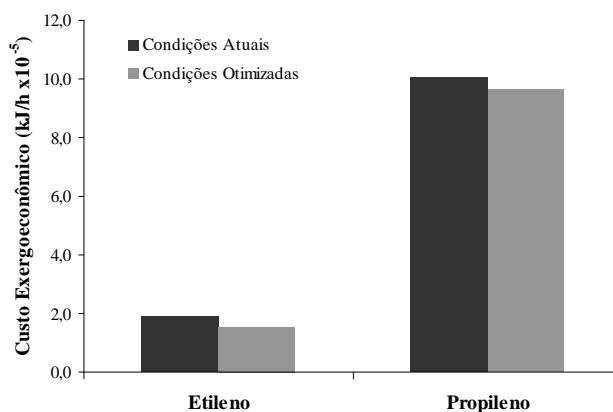


Figura 6.20 - Comparação dos custos exergoeconômicos antes e após a otimização.

A Figura 6.21 mostra os custos exergoeconômicos separadamente por equipamentos. Pode-se observar que os custos exergoeconômicos para o ciclo de etileno sofreram uma redução maior do que para o ciclo de propileno. Como já comentado anteriormente, o ciclo de etileno utiliza menor vazão de água e energia elétrica do que o ciclo de propileno, contudo o ciclo de propileno apresentou uma redução de 3,8% em relação as condições atuais do sistema de

refrigeração. O ciclo de etileno após as alterações nas condições operacionais apresentou uma redução de 20% em relação as condições atuais do mesmo ciclo.

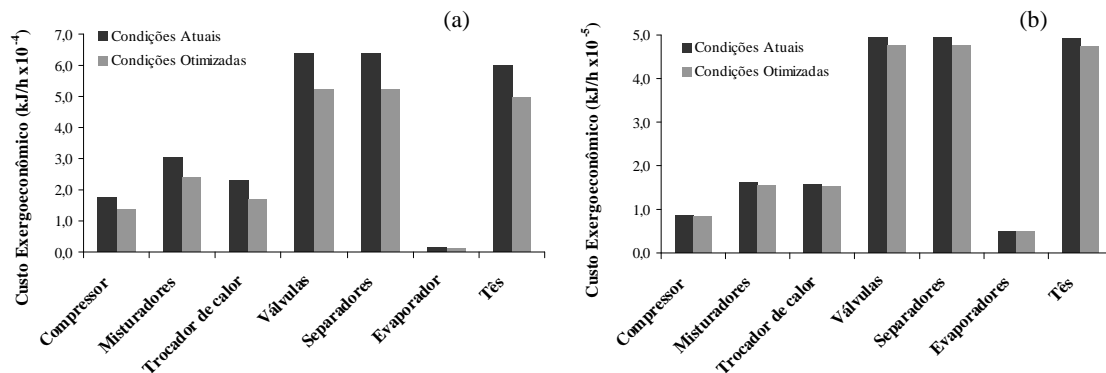


Figura 6.21 - Custos Exergoeconômicos por equipamento após otimização: (a) ciclo de etileno, (b) ciclo de propileno.

6.6.3.1. Custos Exergoeconômicos Unitários.

Em relação aos custos exergoeconômicos unitários, as correntes do ciclo de propileno não mostraram alterações significativas em seus custos perante as condições atuais do sistema, provavelmente porque ocorreram reduções mínimas nos gastos de água e energia elétrica do ciclo. Os custos exergoeconômicos foram minimizados com maior ênfase no ciclo de etileno, que apresentou maiores reduções nos consumos de água e energia elétrica. Algumas das correntes pertencentes aos trocadores de calor que interligam os ciclos mostram um pequeno aumento de seus custos. Os resultados são apresentados pela Tabela 6.21.

Pode-se observar que a metodologia desenvolvida foi eficaz para otimizar o sistema de refrigeração da planta de produção de etileno e propileno, reduzindo consideravelmente a destruição exérgica e os custos do processo. Dentre os métodos de otimização contidos na ferramenta *Optimizer* o método SQP foi o único adequado para a realização deste trabalho conforme revisão apresentada no Capítulo 4. As conclusões desta tese serão apresentadas no Capítulo 7.

Tabela 6.21 - Custos exergoeconômicos unitários (R\$/MJ) atuais e propostos após otimização.

Corrente	Condições Atuais	Condições Otimizadas	Corrente	Condições Atuais	Condições Otimizadas	Corrente	Condições Atuais	Condições Otimizadas
c ₁	0,21	0,20	c ₂₇	0,70	0,70	c ₅₅	0,66	0,57
c ₂	0,32	0,32	c ₂₈	0,71	0,70	c ₅₆	0,56	0,48
c ₃	0,45	0,45	c ₂₉	0,73	0,73	c ₅₇	0,67	0,58
c ₄	0,49	0,49	c ₃₀	0,73	0,74	c ₅₈	0,66	0,57
c ₅	0,32	0,31	c ₃₁	0,74	0,74	c ₅₉	0,68	0,58
c ₆	0,66	0,65	c ₃₂	0,68	0,67	c ₆₀	0,41	0,35
c ₇	0,67	0,67	c ₃₃	0,78	0,78	c ₆₁	0,45	0,38
c ₈	0,58	0,57	c ₃₄	0,76	0,76	c ₆₂	0,23	0,19
c ₉	0,69	0,69	c ₃₅	0,77	0,76	c ₆₃	0,67	0,58
c ₁₀	0,69	0,69	c ₃₆	0,58	0,57	c ₆₄	0,63	0,55
c ₁₁	0,69	0,69	c ₃₇	0,61	0,61	c ₆₅	0,67	0,58
c ₁₂	0,70	0,70	c ₃₈	0,61	0,60	c ₆₆	0,67	0,58
c ₁₃	0,62	0,61	c ₃₉	0,68	0,68	c ₆₇	0,68	0,58
c ₁₄	0,71	0,70	c ₄₀	0,69	0,69	c ₆₈	0,58	0,51
c ₁₅	0,71	0,70	c ₄₁	0,72	0,72	c ₆₉	0,59	0,52
c ₁₆	0,71	0,70	c ₄₂	0,77	0,77	c ₇₀	0,20	0,23
c ₁₇	0,73	0,73	c ₄₃	0,58	0,57	c ₇₁	0,69	0,59
c ₁₈	0,71	0,71	c ₄₄	0,69	0,69	c ₇₂	0,68	0,60
c ₁₉	0,73	0,73	c ₄₅	0,62	0,61	c ₇₃	0,69	0,59
c ₂₀	0,73	0,73	c ₄₉	0,32	0,34	c ₇₄	0,69	0,59
c ₂₁	0,74	0,74	c ₅₀	0,46	0,51	c ₇₅	0,69	0,59
c ₂₂	0,74	0,74	c ₅₁	0,46	0,51	c ₇₆	0,68	0,60
c ₂₃	0,75	0,75	c ₅₂	0,47	0,52	c ₇₇	0,68	0,60
c ₂₄	0,74	0,74	c ₅₃	0,49	0,53	c ₇₈	0,68	0,60
c ₂₅	0,77	0,77	c ₅₄	0,56	0,59	c ₇₉	0,22	0,22
c ₂₆	0,70	0,70						

7 Conclusões

O desenvolvimento de uma metodologia de otimização termoeconômica utilizando-se um simulador comercial representa uma importante contribuição para redução de custos de um processo real. Esta contribuição se torna ainda mais significativa quando a metodologia desenvolvida mostra-se eficaz na otimização de um processo complexo como o sistema de refrigeração do processo de produção de etileno e propileno. Neste contexto, as seguintes conclusões podem ser traçadas com base nos resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa:

- A simulação da seção fria e do sistema de refrigeração do processo de produção de etileno e propileno utilizando-se o simulador comercial Hysys® versão 3.2 representou com grande proximidade o processo real apresentado pela empresa Quattor Unidade de Químicos Básicos Cracker ABC e foi validada com seus dados industriais.
- A análise exergética do sistema de refrigeração foi realizada com ótimo desempenho identificando e quantificando a destruição exergética dos ciclos de refrigeração e, assim, indicando os equipamentos que necessitavam de melhorias. Após a aplicação do método de tentativa e erro e otimização foi realizada novamente para quantificar a redução das perdas exergéticas.
- A análise exergoeconômica foi empregada utilizando a metodologia da Teoria dos Custos Exergéticos de Lozano e Valero (1993) para o cálculo dos custos exergéticos e exergoeconômicos. As proposições impostas pela metodologia foram aplicadas, porém deram origem a um sistema de equações lineares contendo uma matriz A não-quadrada, com rank incompleto e infinitas soluções. O problema foi resolvido utilizando-se o Método dos Mínimos Quadrados para encontrar a melhor solução. Após a aplicação do método de tentativa e erro e a otimização foi aplicada novamente para quantificar a redução dos custos.

- Após as perdas exergéticas terem sido localizadas e quantificadas foi aplicado o Método Tentativa e Erro a fim de realizar uma análise de sensibilidade para avaliar a sua influência sobre a destruição exergética. O método foi aplicado no misturador MIX-100 do ciclo de etileno por ser o equipamento que apresentou a maior perda exergética. Os resultados mostraram que a perda exergética do ciclo de etileno e os custos do sistema de refrigeração foram reduzidos, porém, no ciclo de propileno, a sensibilidade dessas condições operacionais é muito alta, não podendo alterá-las de forma aleatória, mostrando que este deve ser feito de uma forma mais sistemática, como por um método de otimização.
- A otimização do sistema de refrigeração foi realizada utilizando-se a ferramenta *Optimizer* contida no simulador comercial Hysys©. Dentre os métodos de otimização presentes na ferramenta o mais adequado para a otimização deste problema foi o Método SQP (*sequential quadratic programming*). Foi elaborada a função objetivo com a finalidade de minimizar a exergia destruída no sistema de refrigeração, bem como as restrições do problema. Dessa forma, condições operacionais do sistema de refrigeração foram modificadas e a destruição exergética do sistema de refrigeração foram reduzidas em 19,95%, os custos exergéticos e os custos exergoeconômicos também foram reduzidos de forma significativa em 10,94% e 6,45% (77000 R\$/h), respectivamente.

8 Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo principal criar uma metodologia de otimização termoeconômica para sistemas de refrigeração reais utilizados em plantas de produção de etileno e propileno, determinando as condições operacionais do sistema de refrigeração, de forma a minimizar a exergia destruída (irreversibilidades) e os custos deste sistema. Desta forma, sugerem-se futuros trabalhos para a continuidade desse estudo:

- Aplicar a metodologia desenvolvida em outros sistemas de refrigeração, inclusive sistemas em fase de projeto;
- Estudar diferentes refrigerantes e misturas de refrigerantes que melhorem a eficiência do sistema de refrigeração;
- Estudar uma nova configuração para o sistema de refrigeração visando melhor eficiência;
- Otimizar o sistema de refrigeração utilizando-se outros métodos de otimização;
- Realizar a otimização dos custos exergéticos e exergoeconômicos visando outros objetivos além da exergia destruída (otimização multiobjetivo).

9 Referências Bibliográficas

- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química, <http://www.abiquim.org.br> site acessado em agosto de 2008.
- AHERN, J. E. The Exergy Method of Energy Systems Analysis, John Wiley & Sons, 1980.
- AL-OTAIBI, D. A., DINCER, I., KALYON, M. Thermoeconomic optimization of vapor-compression refrigeration systems. International Comm. Heat Mass Transfer, v.31, n.1, p.95-107, 2004.
- ANANDALINGAM G. Optimization of Telecommunications Networks.Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, Handbook of Applied Optimization, Oxford University Press, 2002.
- ARTEMENKO S., MAZUR V. Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures. International Journal of Refrigeration v. 30, n. 5, p. 831-839, 2007.
- ATALLA, L., FACCHICI, B., FERRARA, G. Thermoeconomic optimization method as design tool in gas-steam combined plant realization. Energy Conversion and Management, v.42, p.2163-2172, 2001.
- BAZARAA, M. S. Nonlinear programming, Hoboken : J. Wiley, 1993.
- BEJAN, A., TSATSARONIS, G., MORAN, M. Thermal Design & Optimization. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- BOEHM, R. F. Design analysis of thermal systems. John Wiley, 1987.

- BORGERT JÚNIOR. Otimização exergoeconômica de ciclos de absorção para geração de potência. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2003.
- BOX, M. J. A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. Computer Journal, v.8, p. 42-45, 1965.
- BOYER, C. B. A History of Mathematics, Second Edition, Revised by U. C. Merzbach, John Wiley & Sons, 1991.
- BRADLEY, S. P., HAX, A. C, MAGNANTI, T. L., Applied Mathematical Programming, Addison-Wesley, 1977.
- BRONSON R., NAADIMUTHU C., NAADIMUTHU G. Schaum's Outline Of Operations Research, McGraw-Hill Companies, 1997.
- BROWN J. S. Predicting performance of refrigerants using the Peng-Robinson Equation of State. International Journal of Refrigeration v. 30, p. 1319-1328, 2007.
- CAN, A., BUYRUK, E., ERYENER, D. Exergoeconomics analysis of condenser type heat exchangers. Exergy, and International Journal, v.2, pp.113-118, 2002.
- CERQUEIRA, S. A. A. Metodologias de Análise Termoeconômica de Sistemas, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- CHANG, H. Exergy analysis and exergoeconomic analysis of an ethylene process. Journal of Science and Engineering, 2001.
- CHAUVEL, A. E LEFEBVRE, G. Petrochemical Processes – Synthesis – Gás Derivatives e Major hydrocarbons; Gulf Publishing Company; 2ª edição; 1989.

- D'ACCADIA, M. D., ROSSI, F. Thermoeconomic analysis and diagnosis of a refrigeration plant. *Energy Conversion Management*, v.39, n.12, p.1223-1232, 1998.
- D'ACCADIA, M. D., ROSSI, F. Thermoeconomic optimization of a refrigeration plant. *International Journal of Refrigeration*, v. 21, n. 1, p. 42-54, 1998.
- DE CASTRO, L. N. *Fundamentals of Natural Computing: Basic Concepts, Algorithms, and Applications*, CRC Press, 2006.
- FÁBREGA, F. M, ROSSI, J. S., d'ANGELO, J. V. H. Exergetic analysis of the refrigeration system in ethylene and propylene production process, v. 35, p. 1224–1231, 2010.
- FERREIRA, E. M. Análise exergoeconômica de ciclo de refrigeração por compressão de vapor. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- FEYNMAN, R. P., LEIGHTON R. B, SANDS M. *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. II, Addison-Wesley Publishing Co., 1964.
- FLORIAN M., HEARN D. W. *Optimization Models in Transportation Planning*. Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, *Handbook of Applied Optimization*, Oxford University Press, 2002.
- FRANGOPOULOS, C. A. Thermo-economic functional analysis and optimization. *Energy*, v.12, n.7, p.563-571, 1987.
- GALLEGO, A. G. Sistemas de refrigeração a partir da cogeração - análise e simulação de propostas para o caso de cervejarias utilizando gás natural; Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste, 1998.

- GANG, YU., THENGVALL B. G. Airline Optimization. Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, Handbook of Applied Optimization, Oxford University Press, 2002.
- GARAGATTI ARRIOLA, D.W. Sistema de tri e tetra combinado de cogeração: Avaliação exergética e termoeconômica. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo-SP, 2000.
- GASS, S. I., ASSAD A. A. An Annotated Timeline of Operations Research { An Informal History, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- GERHART, W. “Ullmann’s encyclopedia of Industrial Chemistry”, VCH, 5ª edição, 1987.
- GOMES, J. Caldeiras de recuperação – Cogeração com geração de frio; Aalborg Industries, São Paulo, 1999.
- GRAVES S. C. Manufacturing Planning and Control. Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, Handbook of Applied Optimization, Oxford University Press, 2002.
- GUARINELO, J.F.F. Avaliação Termoeconômica de um Sistema de Cogeração Proposto para um Pólo Industrial, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, 1997.
- GÜNTHER, F. <http://www.holon.se/folke/kurs/Distans/Ekofys/fysbas/exergy/exergybasics.shtml> site acessado em fevereiro de 2010.
- HUANG, L. Q., CHEN, G. Q., ZHANG, Y., CHEN, B., LUAN, S. J. Exergy as a unified measure of water quality. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, v.12, p. 663- 672, 2007.
- JØRGENSEN, S. E., SVIREZHEV, Y. M. Towards a thermodynamic theory for ecological systems. New York: Elsevier, 2004.

- KAISER V., HECK G., MESTRALLET J. Optimize demethanizer pressure for maximum ethylene recovery. *Hydrocarbon Processing* v. 58, n. 6, p. 115-121, 1979.
- KIM, S., OH, S., KWON, Y., KWAK, H. Exergoeconomic analysis of thermal systems. *Energy*, v. 23, n.5, p. 393-460, 1998.
- KOTAS, T. J. *The Exergy method of Thermal Plant Analysis*. Butterworths, 1985.
- KWAK H.-Y., KIM D.-J., JEON J.-S. Exergetic and thermoeconomic analyses of power plants. *Energy* v. 28, n. 4, p. 343-360, 2003.
- LIOR, N., ZHANG, N. Energy, exergy, and Second Law performance criteria. *Energy*, v.32, p. 281- 296, 2007.
- LOGRADO, C.L. *Análise e Otimização Termoeconômica de Turbina a Gás e Ciclos Combinados*, Dissertação de Mestrado, UNB, Brasília, 2000.
- LOZANO, M. A., VALERO, A. Theory of the exergetic cost. *Energy*, v.18, n.19, p.939-960, 1993.
- LUENBERGER, D. G. *Introduction to linear and nonlinear programming*, Addison-Wesley Publishing, 1973.
- MAFI M., NAEYNIAN S. M., AMIDPOUR M. Exergy analysis of multistage cascade low temperature refrigeration systems used in olefin plants. *International Journal of Refrigeration* v. 32, n. 2, p. 279-294, 2009.
- MORAN, M. J., SCIUBBA, E. Exergy analysis: principles and practice. *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, v.166, p.285-290, 1994.

- MORAN, M. J., SHAPIRO, H. N. Fundamentals of engineering thermodynamics, 6a ed New York: John Wiley, 2007.
- MOSS, C. B. Applied optimization in agriculture. Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, Handbook of Applied Optimization, Oxford University Press, 2002.
- MURTY K. G. Operations Research: Deterministic Optimization Models, Prentice Hall, 1995.
- NEBRA, S. A. Notas de aula, Curso de Termoeconomia, Departamento de Energia. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1999.
- NEGRI, J.C., VIEIRA, S., OLIVEIRA JR., S. Análise termoeconômica de plantas de geração termoeletrica, Anais do XIV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica (em CD-ROM), Belém-PA, 6 p., 1997.
- OLIVEIRA G. C., GRANVILLE S., PEREIRA M. Optimization in Electrical Power Systems. Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, Handbook of Applied Optimization, Oxford University Press, 2002.
- PARDALOS, P. M., RESENDE, M. G.C. Handbook of applied optimization, Oxford : Oxford University, 2002.
- POWELL W. B. Transportation and Logistics. Em: P. M. Pardalos, M. G. C. Resende, Handbook of Applied Optimization, Oxford University Press, 2002.
- PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T., FLANNERY, B. P. Numerical recipes in C, New York: Cambridge University Press, 1988.

- PRIETO, M. G. S. Alternativas de cogeração na indústria sucro-alcooleira, estudo de caso. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Energia Térmica e Fluidos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Rardin, R. L. Optimization in Operations Research, Prentice-Hall, 1998.
- REKTORYS, K. Variational methods in mathematics, science and engineering, Boston: D. Reidel Publishing Company, 1977.
- ROJAS, S. P. Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de um sistema de geração de energia. Estudo de caso: usina termoeletrica UTE- Rio Madeira. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Brasília, 2007.
- ROSEN, M. A. The exergy of stratified thermal energy storages. Solar Energy, v.71, n. 3, p. 173- 185, 2001.
- ROSEN, M. A. Thermodynamics education: is present coverage of exergy sufficient and appropriate? Exergy, an International Journal, v.2, p.207-210, 2002.
- ROSEN, M. A., DINCER, I. Exergy as a confluence of energy, environment and sustainable development. Exergy, An International Journal, v.1, n.1, p.3-13, 2001.
- ROSEN, M. A., DINCER, I. Exergy methods for assessing and comparing thermal storage systems. International Journal of Energy Research, v.27, p.415-430, 2003.
- ROSEN, M. A., DINCER, I. Exergy–cost–energy–mass analysis of thermal systems and processes. Energy Conversion and Management, v.44, p.1633-1651, 2003.
- Rücker, C. P. R. Análise Exergoeconômica de uma Planta de Cogeração Baseada em Microturbina a Gás Natural e Refrigeração por Absorção pela Teoria do Custo Exergético.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

- STEGOU-SAGIA A., KAKATSIOS X., DAMANAKIS M. Ozone friendly binary blends R 32/R 134a and the ternary R 407b. *Energy* v. 29, p. 2537- 2552, 2004.
- STOECKER, W.F., SAIZ JABARDO, J.M. *Refrigeração Industrial*, 2a. ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 2002.
- SZARGUT, J., MORRIS, D. R., STEWARD, F. R. *Exergy analysis of a thermal, chemical and metallurgical processes*, New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.
- TSATSARONIS, G. Thermoeconomics analysis and optimization of energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 19, p. 227-257, 1993.
- TSATSARONIS, G., MORAN, M. J. Exergy – aided cost minimization. *Energy Conversion Management*, v. 38, n. 15-17, p. 1535-1542, 1997.
- TSATSARONIS, G., VALERO, A. Thermodynamics meets economics. *Mechanical Engineering*, p.84-86, 1989.
- TSATSARONIS, G., WINHOLD, M. Exergoeconomic analysis and evaluation of energy-conversion plants-I: a new general methodology. *Energy*, v. 10, n.1, p.69-80, 1985.
- TUNA, C. E. Um método de análise exergoeconômica para a otimização de sistemas energéticos. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

- UCAR, A., INALLI, M. Exergoeconomic analysis and optimization of a solar-assisted heating system for residential buildings. *Building and Environment*, v.41, p.1551-1556, 2006.
- VALERO, A., LOZANO, M. A., SERRA, L., AND TORRES, C. Application of the Exergetic Cost Theory to the CGAM Problem, *Energy*, Vol. 19, p. 365-381, 1994.
- VALERO, A., LOZANO, M. A., SERRA, L., TSATSARONIS, G., PISA, J., FRANGOPOULOS, C. A., VON SPAKOVSKY, M.R. CGAM problem: definition and conventional solution. *Energy*, v.19, n. 3, p. 279-286, 1994.
- VALERO, A., WIMMERT, D., TORRES, C. SYMBCOST: A Program for Symbolic Computation of Exergoeconomics Cost Parameters. *Computer – Aided Energy- Systems Analysis*, New York, NY, p. 13-21, 1991.
- WRIGHT, S. J. Primal-dual interior-point methods, Philadelphia: SIAM, 1987.
- ZHANG, G., HUA, B., CHEN, Q. Exergoeconomic methodology for analysis and optimization of process systems. *Computers and Chemical Engineering*, v.24, p.613-618, 2000.

Anexo A

1. Simulação do Processo.

- Resultados provenientes da simulação do sistema de refrigeração.

Corrente	h (kJ/kg)	h_0 (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)	s_0 (kJ/kg.K)	\dot{m} (kg/h)	Ex_f (kJ/h)
1	546,90	483,08	1,81	2,13	372069	59243250
2	522,81	483,08	1,74	2,13	281657	43842266
3	500,07	483,08	1,67	2,13	83888	12833660
4	482,22	483,08	1,62	2,13	158190	23949377
5	523,52	483,08	1,74	2,13	895804	139523885
6	156,37	483,08	0,58	2,13	895804	121338274
7	156,37	483,08	0,59	2,13	895804	118078005
8	448,08	483,08	1,59	2,13	156620	19545984
9	94,56	483,08	0,38	2,13	739184	98532021
10	94,56	483,08	0,38	2,13	737614	98322728
11	94,56	483,08	0,38	2,13	1570	209293
12	94,56	483,08	0,38	2,13	737614	97195736
13	435,68	483,08	1,61	2,13	69884	7402350
14	58,86	483,08	0,25	2,13	667730	89793386
15	58,86	483,08	0,25	2,13	14004	1883188
16	58,86	483,08	0,25	2,13	653726	87910198
17	58,87	483,08	0,27	2,13	653726	84715408
18	407,75	483,08	1,67	2,13	102783	6267143
19	-6,22	483,08	0,01	2,13	550943	78448265
20	-6,22	483,08	0,01	2,13	372069	52978547
21	-6,22	483,08	0,01	2,13	178874	25469718
22	-6,22	483,08	0,02	2,13	372069	52352022
23	390,82	483,08	1,72	2,13	29433	883419
24	-40,32	483,08	-0,13	2,13	342635	51468604
25	390,94	483,08	1,72	2,13	372069	11155133
26	58,86	483,08	0,25	2,13	6256	841225
27	407,75	483,08	1,67	2,13	9538	581564
28	58,86	483,08	0,25	2,13	7748	1041963
29	-6,22	483,08	0,01	2,13	9538	1358083
30	-6,22	483,08	0,01	2,13	44049	6272136

31	-6,22	483,08	0,01	2,13	125287	17839499
32	-40,32	483,08	-0,13	2,13	69272	10405674
33	390,95	483,08	1,72	2,13	69272	2076686
34	-40,32	483,08	-0,13	2,13	233165	35024600
35	390,95	483,08	1,72	2,13	233165	6989946
36	448,17	483,08	1,59	2,13	1570	195944
37	435,76	483,08	1,61	2,13	6256	662577
38	435,76	483,08	1,61	2,13	7748	820684
39	407,82	483,08	1,67	2,13	125287	7637624
40	407,75	483,08	1,67	2,13	44049	2685881
41	-40,32	483,08	-0,13	2,13	40198	6038330
42	390,95	483,08	1,72	2,13	40198	1205084
43	448,08	483,08	1,59	2,13	83888	10469094
44	407,78	483,08	1,67	2,13	127000	7742798
45	435,69	483,08	1,61	2,13	127000	13452133
46	-432,46	-335,33	7,06	8,89	94406	42611311
47	-576,05	-335,33	6,51	8,89	78500	36914894
48	-443,54	-280,21	7,43	9,70	78500	40332154
49	2167,88	1863,67	6,24	6,28	78500	24906293
50	1840,30	1863,67	5,38	6,28	78500	19179779
51	1833,23	1863,67	5,36	6,28	78500	19176087
52	1803,20	1863,67	5,25	6,28	78500	19245988
53	1752,90	1863,67	5,07	6,28	78500	19709763
54	1372,32	1863,67	3,48	6,28	78500	26841515
55	1372,32	1863,67	3,50	6,28	9150	3086646
56	1722,20	1863,67	5,10	6,28	69350	14496406
57	1326,16	1863,67	3,29	6,28	41365	14654399
58	1326,16	1863,67	3,29	6,28	27985	9914099
59	1326,16	1863,67	3,29	6,28	27985	9914099
60	1722,21	1863,67	5,10	6,28	27985	5849556
61	1722,21	1863,67	5,10	6,28	37135	7762243
62	2045,36	1863,67	5,24	6,28	37135	18226748
63	1326,16	1863,67	3,31	6,28	41365	14444599
64	1708,26	1863,67	5,23	6,28	5025	785693
65	1273,33	1863,67	3,04	6,28	36340	13658821

66	1273,33	1863,67	3,04	6,28	17725	6662160
67	1273,33	1863,67	3,04	6,28	18615	6996660
68	1708,27	1863,67	5,23	6,28	18615	2910574
69	1708,27	1863,67	5,23	6,28	23640	3696265
70	2215,88	1863,67	5,42	6,28	23640	14350753
71	1273,33	1863,67	3,07	6,28	17725	6514272
72	1683,44	1863,67	5,45	6,28	2339	157489
73	1211,00	1863,67	2,70	6,28	15387	6356783
74	1211,00	1863,67	2,70	6,28	4563	1885138
75	1211,00	1863,67	2,70	6,28	10824	4471645
76	1683,51	1863,67	5,45	6,28	4563	307070
77	1683,57	1863,67	5,45	6,28	10824	727868
78	1683,54	1863,67	5,45	6,28	17725	1192393
79	2360,54	1863,67	6,61	6,28	17725	7057426
água1	-15825,01	-15842,64	3,04	2,98	297938	174523
água2	-15738,70	-15842,64	3,31	2,98	3810727	16878651
água3	-15825,01	-15842,64	3,04	2,98	3810727	2232205
água4	-15738,70	-15842,64	3,31	2,98	3810727	16878651
w_1C_2	-	-	-	-	-	11999988
w_2C_2	-	-	-	-	-	11999988
w_3C_2	-	-	-	-	-	11999988
w_1C_3	-	-	-	-	-	58027623
w_2C_3	-	-	-	-	-	32400000
w_3C_3	-	-	-	-	-	5400000
w_4C_3	-	-	-	-	-	5400000

- Custos exergéticos provenientes da simulação do sistema de refrigeração.

Corrente	Custo Exergético (kJ/h)	Custo Exergético Unitário
Ex^*_1	7,86E+07	1,33
Ex^*_2	6,16E+07	1,40
Ex^*_3	2,00E+07	1,56
Ex^*_4	3,74E+07	1,56
Ex^*_5	1,98E+08	1,42
Ex^*_6	2,00E+08	1,65
Ex^*_7	2,00E+08	1,69

Ex* ₈	3,17E+07	1,62
Ex* ₉	1,68E+08	1,71
Ex* ₁₀	1,68E+08	1,71
Ex* ₁₁	3,56E+05	1,70
Ex* ₁₂	1,68E+08	1,73
Ex* ₁₃	1,22E+07	1,65
Ex* ₁₄	1,56E+08	1,73
Ex* ₁₅	3,23E+06	1,71
Ex* ₁₆	1,52E+08	1,73
Ex* ₁₇	1,52E+08	1,80
Ex* ₁₈	1,10E+07	1,75
Ex* ₁₉	1,41E+08	1,80
Ex* ₂₀	9,41E+07	1,78
Ex* ₂₁	4,73E+07	1,86
Ex* ₂₂	9,41E+07	1,80
Ex* ₂₃	1,61E+06	1,82
Ex* ₂₄	9,25E+07	1,80
Ex* ₂₅	2,05E+07	1,84
Ex* ₂₆	1,44E+06	1,71
Ex* ₂₇	9,99E+05	1,72
Ex* ₂₈	1,79E+06	1,72
Ex* ₂₉	2,43E+06	1,79
Ex* ₃₀	1,15E+07	1,84
Ex* ₃₁	3,33E+07	1,87
Ex* ₃₂	1,46E+07	1,40
Ex* ₃₃	3,96E+06	1,91
Ex* ₃₄	6,77E+07	1,93
Ex* ₃₅	1,27E+07	1,82
Ex* ₃₆	3,18E+05	1,62
Ex* ₃₇	1,10E+06	1,66
Ex* ₃₈	1,34E+06	1,63
Ex* ₃₉	1,27E+07	1,66
Ex* ₄₀	4,53E+06	1,69
Ex* ₄₁	1,02E+07	1,69
Ex* ₄₂	2,21E+06	1,84

Ex* ₄₃	3,20E+07	1,62
Ex* ₄₄	2,92E+07	1,70
Ex* ₄₅	1,46E+07	1,65
Ex* ₄₉	6,26E+07	2,51
Ex* ₅₀	6,28E+07	3,27
Ex* ₅₁	6,28E+07	3,28
Ex* ₅₂	6,32E+07	3,28
Ex* ₅₃	6,46E+07	3,28
Ex* ₅₄	7,52E+07	2,80
Ex* ₅₅	7,52E+07	2,84
Ex* ₅₆	4,52E+06	2,36
Ex* ₅₇	7,07E+07	2,88
Ex* ₅₈	4,14E+07	2,82
Ex* ₅₉	2,93E+07	2,96
Ex* ₆₀	9,76E+06	1,67
Ex* ₆₁	1,43E+07	1,84
Ex* ₆₂	2,63E+07	1,44
Ex* ₆₃	4,14E+07	2,87
Ex* ₆₄	2,10E+06	2,67
Ex* ₆₅	3,93E+07	2,88
Ex* ₆₆	1,90E+07	2,85
Ex* ₆₇	2,03E+07	2,90
Ex* ₆₈	6,99E+06	2,40
Ex* ₆₉	9,09E+06	2,46
Ex* ₇₀	2,11E+07	1,47
Ex* ₇₁	1,90E+07	2,91
Ex* ₇₂	4,44E+05	2,82
Ex* ₇₃	1,85E+07	2,92
Ex* ₇₄	5,50E+06	2,92
Ex* ₇₅	1,30E+07	2,92
Ex* ₇₆	8,34E+05	2,72
Ex* ₇₇	1,97E+06	2,71
Ex* ₇₈	3,25E+06	2,72
Ex* ₇₉	1,52E+07	2,16

- Custos exergoeconômicos provenientes da simulação do sistema de refrigeração.

Corrente	Custo Exergoeconômico (R\$/h)	Custo Exergoeconômico Unitário (R\$/MJ)
C ₁	1,21E+04	0,20
C ₂	1,39E+04	0,32
C ₃	5,76E+03	0,45
C ₄	1,17E+04	0,49
C ₅	4,34E+04	0,31
C ₆	7,91E+04	0,65
C ₇	7,91E+04	0,67
C ₈	1,12E+04	0,57
C ₉	6,79E+04	0,69
C ₁₀	6,77E+04	0,69
C ₁₁	1,44E+02	0,69
C ₁₂	6,77E+04	0,70
C ₁₃	4,54E+03	0,61
C ₁₄	6,32E+04	0,70
C ₁₅	1,32E+03	0,70
C ₁₆	6,19E+04	0,70
C ₁₇	6,19E+04	0,73
C ₁₈	4,45E+03	0,71
C ₁₉	5,74E+04	0,73
C ₂₀	3,86E+04	0,73
C ₂₁	1,89E+04	0,74
C ₂₂	3,86E+04	0,74
C ₂₃	6,64E+02	0,75
C ₂₄	3,79E+04	0,74
C ₂₅	8,53E+03	0,76
C ₂₆	5,88E+02	0,70
C ₂₇	4,04E+02	0,69
C ₂₈	7,31E+02	0,70
C ₂₉	9,88E+02	0,73
C ₃₀	4,62E+03	0,74
C ₃₁	1,32E+04	0,74
C ₃₂	6,88E+03	0,66

C ₃₃	1,62E+03	0,78
C ₃₄	2,67E+04	0,76
C ₃₅	5,33E+03	0,76
C ₃₆	1,12E+02	0,57
C ₃₇	4,01E+02	0,61
C ₃₈	4,92E+02	0,60
C ₃₉	5,18E+03	0,68
C ₄₀	1,84E+03	0,69
C ₄₁	4,32E+03	0,72
C ₄₂	9,21E+02	0,76
C ₄₃	1,13E+04	0,57
C ₄₄	1,19E+04	0,69
C ₄₅	5,43E+03	0,61
C ₄₉	8,70E+03	0,35
C ₅₀	1,15E+04	0,60
C ₅₁	1,15E+04	0,60
C ₅₂	1,17E+04	0,61
C ₅₃	1,23E+04	0,62
C ₅₄	1,76E+04	0,65
C ₅₅	1,76E+04	0,66
C ₅₆	1,07E+03	0,56
C ₅₇	1,65E+04	0,67
C ₅₈	9,72E+03	0,66
C ₅₉	6,78E+03	0,68
C ₆₀	2,41E+03	0,41
C ₆₁	3,49E+03	0,45
C ₆₂	4,23E+03	0,23
C ₆₃	9,72E+03	0,67
C ₆₄	4,97E+02	0,63
C ₆₅	9,22E+03	0,67
C ₆₆	4,49E+03	0,67
C ₆₇	4,73E+03	0,68
C ₆₈	1,69E+03	0,58
C ₆₉	2,18E+03	0,59
C ₇₀	2,92E+03	0,20

C_{71}	4,49E+03	0,69
C_{72}	1,08E+02	0,68
C_{73}	4,38E+03	0,69
C_{74}	1,30E+03	0,69
C_{75}	3,08E+03	0,69
C_{76}	2,09E+02	0,68
C_{77}	4,94E+02	0,68
C_{78}	8,11E+02	0,68
C_{79}	1,55E+03	0,22

2. Tentativa e Erro.

- Resultados provenientes da simulação do sistema de refrigeração após aplicação do método tentativa e erro.

Corrente	h (kJ/kg)	h_0 (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)	s_0 (kJ/kg.K)	\dot{m} (kg/h)	Ex_f (kJ/h)
1	546,90	483,08	1,81	2,13	371583	59165986
2	522,87	483,08	1,74	2,13	281506	43821069
3	500,16	483,08	1,67	2,13	83768	12816144
4	482,26	483,08	1,62	2,13	158018	23923743
5	523,55	483,08	1,74	2,13	894876	139383286
6	156,37	483,08	0,58	2,13	894876	121212556
7	156,37	483,08	0,59	2,13	894876	117955665
8	448,08	483,08	1,59	2,13	156458	19525732
9	94,56	483,08	0,38	2,13	738418	98429933
10	94,56	483,08	0,38	2,13	736858	98221972
11	94,56	483,08	0,38	2,13	1560	207960
12	94,56	483,08	0,38	2,13	736858	97096437
13	435,68	483,08	1,61	2,13	69804	7393909
14	58,86	483,08	0,25	2,13	667054	89702528
15	58,86	483,08	0,25	2,13	13964	1877831
16	58,86	483,08	0,25	2,13	653089	87824697
17	58,86	483,08	0,27	2,13	653089	84633105
18	407,75	483,08	1,67	2,13	102681	6260932
19	-6,22	483,08	0,01	2,13	550408	78372173
20	-6,22	483,08	0,01	2,13	371583	52909453

21	-6,22	483,08	0,01	2,13	178825	25462720
22	-6,22	483,08	0,02	2,13	371583	52283745
23	390,82	483,08	1,72	2,13	29395	882267
24	-40,32	483,08	-0,13	2,13	342188	51401479
25	390,94	483,08	1,72	2,13	371583	11140584
26	58,86	483,08	0,25	2,13	6216	835867
27	407,75	483,08	1,67	2,13	9477	577860
28	58,86	483,08	0,25	2,13	7748	1041963
29	-6,22	483,08	0,01	2,13	9477	1349433
30	-6,22	483,08	0,01	2,13	44049	6272136
31	-6,22	483,08	0,01	2,13	125299	17841151
32	-40,32	483,08	-0,13	2,13	68831	10339396
33	390,95	483,08	1,72	2,13	68831	2063459
34	-40,32	483,08	-0,13	2,13	233159	35023753
35	390,95	483,08	1,72	2,13	233159	6989777
36	448,17	483,08	1,59	2,13	1560	194696
37	435,76	483,08	1,61	2,13	6216	658357
38	435,76	483,08	1,61	2,13	7748	820685
39	407,82	483,08	1,67	2,13	125299	7638331
40	407,75	483,08	1,67	2,13	44049	2685881
41	-40,32	483,08	-0,13	2,13	40198	6038330
42	390,95	483,08	1,72	2,13	40198	1205084
43	448,08	483,08	1,59	2,13	158018	19720440
44	407,78	483,08	1,67	2,13	281506	17162553
45	435,69	483,08	1,61	2,13	83768	8872945
46	-432,46	-335,33	7,06	8,89	127000	57323215
47	-576,05	-335,33	6,51	8,89	127000	59722185
48	-443,54	-280,21	7,43	9,70	94406	48504255
49	2082,56	1863,67	6,05	6,28	78000	22489101
50	1840,30	1863,67	5,38	6,28	78000	19057614
51	1833,23	1863,67	5,36	6,28	78000	19053946
52	1803,20	1863,67	5,25	6,28	78000	19123402
53	1752,90	1863,67	5,07	6,28	78000	19584223
54	1372,32	1863,67	3,48	6,28	78000	26670550
55	1372,32	1863,67	3,50	6,28	78000	26312470

56	1722,20	1863,67	5,10	6,28	9092	1900459
57	1326,16	1863,67	3,29	6,28	68908	24412011
58	1326,16	1863,67	3,29	6,28	40924	14497912
59	1326,16	1863,67	3,29	6,28	27985	9914099
60	1722,21	1863,67	5,10	6,28	27985	5849556
61	1722,21	1863,67	5,10	6,28	37076	7750060
62	2108,71	1863,67	5,26	6,28	37076	20356466
63	1326,16	1863,67	3,31	6,28	40924	14290352
64	1708,26	1863,67	5,23	6,28	4971	777303
65	1273,33	1863,67	3,04	6,28	35952	13512965
66	1273,33	1863,67	3,04	6,28	17337	6516304
67	1273,33	1863,67	3,04	6,28	18615	6996660
68	1708,27	1863,67	5,23	6,28	18615	2910574
69	1708,27	1863,67	5,23	6,28	23586	3687875
70	2029,48	1863,67	5,38	6,28	23586	10231220
71	1273,33	1863,67	3,07	6,28	17337	6371654
72	1683,44	1863,67	5,45	6,28	2287	154041
73	1211,00	1863,67	2,70	6,28	15050	6217613
74	1211,00	1863,67	2,70	6,28	4226	1745968
75	1211,00	1863,67	2,70	6,28	10824	4471645
76	1683,51	1863,67	5,45	6,28	4226	284400
77	1683,57	1863,67	5,45	6,28	10824	727868
78	1683,54	1863,67	5,45	6,28	17337	1166277
79	2098,83	1863,67	6,08	6,28	17337	5087471
água1	-15825,01	-15842,64	3,04	2,98	218932	128244
água2	-15738,70	-15842,64	3,31	2,98	218932	969704
água3	-15825,01	-15842,64	3,04	2,98	3807179	2230127
água4	-15738,70	-15842,64	3,31	2,98	3807179	16862936
w_1C_2	-	-	-	-	-	14330006
w_2C_2	-	-	-	-	-	7576245
w_3C_2	-	-	-	-	-	7200000
w_1C_3	-	-	-	-	-	57951944
w_2C_3	-	-	-	-	-	32400000
w_3C_3	-	-	-	-	-	5400000
w_4C_3	-	-	-	-	-	5400000

- Custos exergéticos provenientes da simulação do sistema de refrigeração após a aplicação do método tentativa e erro.

Corrente	Custo Exergético (kJ/h)	Custo Exergético Unitário
Ex* ₁	7,84E+07	1,32
Ex* ₂	6,13E+07	1,40
Ex* ₃	2,00E+07	1,56
Ex* ₄	3,73E+07	1,56
Ex* ₅	1,97E+08	1,41
Ex* ₆	1,99E+08	1,64
Ex* ₇	1,99E+08	1,69
Ex* ₈	3,16E+07	1,62
Ex* ₉	1,68E+08	1,70
Ex* ₁₀	1,67E+08	1,70
Ex* ₁₁	3,53E+05	1,70
Ex* ₁₂	1,67E+08	1,72
Ex* ₁₃	1,22E+07	1,65
Ex* ₁₄	1,55E+08	1,73
Ex* ₁₅	3,21E+06	1,71
Ex* ₁₆	1,52E+08	1,73
Ex* ₁₇	1,52E+08	1,79
Ex* ₁₈	1,09E+07	1,74
Ex* ₁₉	1,41E+08	1,80
Ex* ₂₀	9,35E+07	1,77
Ex* ₂₁	4,75E+07	1,86
Ex* ₂₂	9,35E+07	1,79
Ex* ₂₃	1,60E+06	1,81
Ex* ₂₄	9,19E+07	1,79
Ex* ₂₅	2,04E+07	1,83
Ex* ₂₆	1,42E+06	1,70
Ex* ₂₇	9,84E+05	1,70
Ex* ₂₈	1,79E+06	1,72
Ex* ₂₉	2,41E+06	1,79
Ex* ₃₀	1,15E+07	1,84
Ex* ₃₁	3,35E+07	1,88
Ex* ₃₂	1,37E+07	1,32

Ex* ₃₃	3,95E+06	1,91
Ex* ₃₄	6,82E+07	1,95
Ex* ₃₅	1,27E+07	1,81
Ex* ₃₆	3,16E+05	1,62
Ex* ₃₇	1,09E+06	1,66
Ex* ₃₈	1,34E+06	1,63
Ex* ₃₉	1,25E+07	1,64
Ex* ₄₀	4,48E+06	1,67
Ex* ₄₁	1,00E+07	1,66
Ex* ₄₂	2,21E+06	1,83
Ex* ₄₃	3,19E+07	1,62
Ex* ₄₄	2,89E+07	1,68
Ex* ₄₅	1,46E+07	1,65
Ex* ₄₉	4,82E+07	2,14
Ex* ₅₀	4,83E+07	2,54
Ex* ₅₁	4,84E+07	2,54
Ex* ₅₂	4,87E+07	2,55
Ex* ₅₃	5,01E+07	2,56
Ex* ₅₄	5,98E+07	2,24
Ex* ₅₅	5,98E+07	2,27
Ex* ₅₆	3,15E+06	1,66
Ex* ₅₇	5,67E+07	2,32
Ex* ₅₈	3,28E+07	2,26
Ex* ₅₉	2,38E+07	2,40
Ex* ₆₀	4,53E+06	0,77
Ex* ₆₁	7,68E+06	0,99
Ex* ₆₂	2,31E+07	1,14
Ex* ₆₃	3,28E+07	2,30
Ex* ₆₄	1,56E+06	2,01
Ex* ₆₅	3,13E+07	2,31
Ex* ₆₆	1,51E+07	2,31
Ex* ₆₇	1,62E+07	2,32
Ex* ₆₈	4,76E+06	1,64
Ex* ₆₉	6,32E+06	1,71
Ex* ₇₀	1,85E+07	1,80

Ex* ₇₁	1,51E+07	2,36
Ex* ₇₂	3,61E+05	2,35
Ex* ₇₃	1,47E+07	2,36
Ex* ₇₄	4,12E+06	2,36
Ex* ₇₅	1,06E+07	2,36
Ex* ₇₆	6,62E+05	2,33
Ex* ₇₇	1,69E+06	2,33
Ex* ₇₈	2,72E+06	2,33
Ex* ₇₉	6,57E+06	1,29

- Custos exergoeconômicos provenientes da simulação do sistema de refrigeração após a aplicação do método de tentativa e erro.

Corrente	Custo Exergoeconômico (R\$/h)	Custo Exergoeconômico Unitário (R\$/MJ)
C ₁	1,21E+04	0,20
C ₂	1,39E+04	0,32
C ₃	5,76E+03	0,45
C ₄	1,17E+04	0,49
C ₅	4,34E+04	0,31
C ₆	7,91E+04	0,65
C ₇	7,91E+04	0,67
C ₈	1,12E+04	0,57
C ₉	6,79E+04	0,69
C ₁₀	6,77E+04	0,69
C ₁₁	1,43E+02	0,69
C ₁₂	6,77E+04	0,70
C ₁₃	4,53E+03	0,61
C ₁₄	6,32E+04	0,70
C ₁₅	1,32E+03	0,70
C ₁₆	6,19E+04	0,70
C ₁₇	6,19E+04	0,73
C ₁₈	4,45E+03	0,71
C ₁₉	5,74E+04	0,73
C ₂₀	3,86E+04	0,73
C ₂₁	1,88E+04	0,74

C ₂₂	3,86E+04	0,74
C ₂₃	6,63E+02	0,75
C ₂₄	3,79E+04	0,74
C ₂₅	8,53E+03	0,77
C ₂₆	5,85E+02	0,70
C ₂₇	4,02E+02	0,70
C ₂₈	7,32E+02	0,70
C ₂₉	9,83E+02	0,73
C ₃₀	4,62E+03	0,74
C ₃₁	1,32E+04	0,74
C ₃₂	6,92E+03	0,67
C ₃₃	1,60E+03	0,78
C ₃₄	2,67E+04	0,76
C ₃₅	5,34E+03	0,76
C ₃₆	1,12E+02	0,57
C ₃₇	3,99E+02	0,61
C ₃₈	4,92E+02	0,60
C ₃₉	5,20E+03	0,68
C ₄₀	1,85E+03	0,69
C ₄₁	4,34E+03	0,72
C ₄₂	9,22E+02	0,77
C ₄₃	1,13E+04	0,57
C ₄₄	1,19E+04	0,69
C ₄₅	5,42E+03	0,61
C ₄₉	7,60E+03	0,34
C ₅₀	9,65E+03	0,51
C ₅₁	9,68E+03	0,51
C ₅₂	9,86E+03	0,52
C ₅₃	1,04E+04	0,53
C ₅₄	1,58E+04	0,59
C ₅₅	1,58E+04	0,60
C ₅₆	9,59E+02	0,50
C ₅₇	1,48E+04	0,61
C ₅₈	8,69E+03	0,60
C ₅₉	6,12E+03	0,62

C ₆₀	2,16E+03	0,37
C ₆₁	3,12E+03	0,40
C ₆₂	4,00E+03	0,20
C ₆₃	8,69E+03	0,61
C ₆₄	4,43E+02	0,57
C ₆₅	8,24E+03	0,61
C ₆₆	3,97E+03	0,61
C ₆₇	4,27E+03	0,61
C ₆₈	1,51E+03	0,52
C ₆₉	1,95E+03	0,53
C ₇₀	2,42E+03	0,24
C ₇₁	3,97E+03	0,62
C ₇₂	9,60E+01	0,62
C ₇₃	3,88E+03	0,62
C ₇₄	1,09E+03	0,62
C ₇₅	2,79E+03	0,62
C ₇₆	1,77E+02	0,62
C ₇₇	4,53E+02	0,62
C ₇₈	7,26E+02	0,62
C ₇₉	1,17E+03	0,23

3. Otimização Termoeconômica.

- Resultados provenientes da simulação do sistema de refrigeração após aplicação do método de otimização (SQP).

Corrente	h (kJ/kg)	h_0 (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)	s_0 (kJ/kg.K)	\dot{m} (kg/h)	Ex_f (kJ/h)
1	545,95	483,08	1,81	2,13	359849	57241894
2	517,92	483,08	1,73	2,13	263777	40892009
3	489,44	483,08	1,64	2,13	78955	11999886
4	484,76	483,08	1,63	2,13	153375	23250770
5	521,14	483,08	1,73	2,13	855956	133047962
6	154,68	483,08	0,57	2,13	855956	115872779
7	154,68	483,08	0,59	2,13	855956	112622938
8	447,21	483,08	1,59	2,13	151448	18697496

9	91,79	483,08	0,37	2,13	704508	93925442
10	91,79	483,08	0,37	2,13	702581	93668490
11	91,79	483,08	0,37	2,13	1927	256952
12	91,79	483,08	0,37	2,13	702581	92602552
13	434,70	483,08	1,62	2,13	65941	6885478
14	56,27	483,08	0,25	2,13	636640	85717075
15	56,27	483,08	0,25	2,13	13014	1752205
16	56,27	483,08	0,25	2,13	623626	83964869
17	56,27	483,08	0,26	2,13	623626	81317697
18	408,74	483,08	1,67	2,13	91246	5719181
19	-4,14	483,08	0,02	2,13	532379	75598516
20	-4,14	483,08	0,02	2,13	359849	51098941
21	-4,14	483,08	0,02	2,13	172531	24499574
22	-4,14	483,08	0,02	2,13	359849	50457405
23	391,30	483,08	1,72	2,13	29458	911664
24	-39,39	483,08	-0,13	2,13	330390	49545744
25	391,30	483,08	1,72	2,13	359849	11136447
26	56,27	483,08	0,25	2,13	5604	754481
27	408,74	483,08	1,67	2,13	9405	589503
28	56,27	483,08	0,25	2,13	7410	997724
29	-4,14	483,08	0,02	2,13	9405	1335548
30	-4,14	483,08	0,02	2,13	42428	6024758
31	-4,14	483,08	0,02	2,13	120698	17139268
32	-39,39	483,08	-0,13	2,13	66769	10012715
33	391,30	483,08	1,72	2,13	66769	2066330
34	-39,39	483,08	-0,13	2,13	224954	33734407
35	391,30	483,08	1,72	2,13	224954	6961791
36	447,37	483,08	1,59	2,13	1927	237935
37	434,85	483,08	1,62	2,13	5604	585060
38	434,85	483,08	1,62	2,13	7410	773682
39	408,74	483,08	1,67	2,13	120698	7565179
40	408,74	483,08	1,67	2,13	42428	2659295
41	-39,39	483,08	-0,13	2,13	38667	5798622
42	391,30	483,08	1,72	2,13	38667	1196665
43	447,21	483,08	1,59	2,13	153375	18935431

44	408,74	483,08	1,67	2,13	263777	16532770
45	434,72	483,08	1,62	2,13	78955	8244212
46	-432,46	-335,33	7,06	8,89	122000	55066395
47	-576,05	-335,33	6,51	8,89	122000	57370918
48	-443,54	-280,21	7,43	9,70	90689	46594639
49	2050,83	1863,67	5,97	6,28	76000	21200604
50	1840,92	1863,67	5,38	6,28	76000	18569608
51	1831,91	1863,67	5,35	6,28	76000	18565510
52	1803,99	1863,67	5,26	6,28	76000	18629450
53	1752,90	1863,67	5,07	6,28	76000	19082064
54	1374,52	1863,67	3,49	6,28	76000	25941237
55	1374,52	1863,67	3,51	6,28	76000	25545198
56	1721,62	1863,67	5,11	6,28	9782	2020316
57	1323,24	1863,67	3,28	6,28	66218	23524882
58	1323,24	1863,67	3,28	6,28	39502	14033711
59	1323,24	1863,67	3,28	6,28	26716	9491171
60	1721,78	1863,67	5,11	6,28	26716	5516267
61	1721,73	1863,67	5,11	6,28	36498	7536582
62	2089,98	1863,67	5,26	6,28	36498	19331213
63	1323,24	1863,67	3,30	6,28	39502	13772793
64	1704,63	1863,67	5,26	6,28	5409	776798
65	1262,73	1863,67	2,99	6,28	34093	12996100
66	1262,73	1863,67	2,99	6,28	16498	6288932
67	1262,73	1863,67	2,99	6,28	17595	6707168
68	1704,77	1863,67	5,27	6,28	17595	2525439
69	1704,74	1863,67	5,27	6,28	23004	3302232
70	2017,72	1863,67	5,41	6,28	23004	9490762
71	1262,73	1863,67	3,01	6,28	16498	6187201
72	1682,97	1863,67	5,45	6,28	1840	120611
73	1209,96	1863,67	2,70	6,28	14658	6066591
74	1209,96	1863,67	2,70	6,28	4272	1768264
75	1209,96	1863,67	2,70	6,28	10385	4298326
76	1683,10	1863,67	5,45	6,28	4272	279594
77	1683,10	1863,67	5,45	6,28	10385	679641
78	1683,08	1863,67	5,45	6,28	16498	1079814

79	2010,40	1863,67	5,87	6,28	16498	4426305
água1	-15825,01	-15842,64	3,04	2,98	184836	108271
água2	-15738,70	-15842,64	3,31	2,98	184836	818685
água3	-15825,01	-15842,64	3,04	2,98	3634330	2128877
água4	-15738,70	-15842,64	3,31	2,98	3634330	16097344
w_1C_2	-	-	-	-	-	13439988
w_2C_2	-	-	-	-	-	7200000
w_3C_2	-	-	-	-	-	5400000
w_1C_3	-	-	-	-	-	55649144
w_2C_3	-	-	-	-	-	28800000
w_3C_3	-	-	-	-	-	4320000
w_4C_3	-	-	-	-	-	5760000

- Custos exergéticos provenientes da simulação do sistema de refrigeração após a aplicação do método de otimização (SQP).

Corrente	Custo Exergético (kJ/h)	Custo Exergético Unitário
Ex^*_1	7,58E+07	1,32
Ex^*_2	5,66E+07	1,39
Ex^*_3	1,80E+07	1,50
Ex^*_4	3,60E+07	1,55
Ex^*_5	1,86E+08	1,40
Ex^*_6	1,89E+08	1,63
Ex^*_7	1,89E+08	1,67
Ex^*_8	2,99E+07	1,60
Ex^*_9	1,59E+08	1,69
Ex^*_{10}	1,58E+08	1,69
Ex^*_{11}	4,32E+05	1,68
Ex^*_{12}	1,58E+08	1,71
Ex^*_{13}	1,14E+07	1,66
Ex^*_{14}	1,47E+08	1,71
Ex^*_{15}	2,98E+06	1,70
Ex^*_{16}	1,44E+08	1,71
Ex^*_{17}	1,44E+08	1,77
Ex^*_{18}	9,90E+06	1,73

Ex* ₁₉	1,34E+08	1,77
Ex* ₂₀	8,94E+07	1,75
Ex* ₂₁	4,45E+07	1,82
Ex* ₂₂	8,94E+07	1,77
Ex* ₂₃	1,63E+06	1,79
Ex* ₂₄	8,78E+07	1,77
Ex* ₂₅	2,01E+07	1,81
Ex* ₂₆	1,28E+06	1,69
Ex* ₂₇	1,00E+06	1,70
Ex* ₂₈	1,70E+06	1,71
Ex* ₂₉	2,35E+06	1,76
Ex* ₃₀	1,08E+07	1,80
Ex* ₃₁	3,13E+07	1,83
Ex* ₃₂	1,44E+07	1,44
Ex* ₃₃	3,86E+06	1,87
Ex* ₃₄	6,37E+07	1,89
Ex* ₃₅	1,25E+07	1,79
Ex* ₃₆	3,81E+05	1,60
Ex* ₃₇	9,75E+05	1,67
Ex* ₃₈	1,27E+06	1,65
Ex* ₃₉	1,25E+07	1,65
Ex* ₄₀	4,45E+06	1,67
Ex* ₄₁	9,74E+06	1,68
Ex* ₄₂	2,16E+06	1,80
Ex* ₄₃	3,02E+07	1,60
Ex* ₄₄	2,78E+07	1,68
Ex* ₄₅	1,37E+07	1,66
Ex* ₄₉	4,47E+07	2,11
Ex* ₅₀	4,48E+07	2,41
Ex* ₅₁	4,48E+07	2,42
Ex* ₅₂	4,51E+07	2,42
Ex* ₅₃	4,65E+07	2,44
Ex* ₅₄	5,70E+07	2,20
Ex* ₅₅	5,70E+07	2,23
Ex* ₅₆	3,59E+06	1,78

Ex* ₅₇	5,34E+07	2,27
Ex* ₅₈	3,14E+07	2,24
Ex* ₅₉	2,21E+07	2,32
Ex* ₆₀	6,12E+06	1,11
Ex* ₆₁	9,71E+06	1,29
Ex* ₆₂	2,32E+07	1,20
Ex* ₆₃	3,14E+07	2,28
Ex* ₆₄	1,66E+06	2,13
Ex* ₆₅	2,97E+07	2,29
Ex* ₆₆	1,43E+07	2,27
Ex* ₆₇	1,54E+07	2,30
Ex* ₆₈	4,87E+06	1,93
Ex* ₆₉	6,53E+06	1,98
Ex* ₇₀	1,37E+07	1,45
Ex* ₇₁	1,43E+07	2,31
Ex* ₇₂	2,74E+05	2,27
Ex* ₇₃	1,40E+07	2,31
Ex* ₇₄	4,09E+06	2,31
Ex* ₇₅	9,94E+06	2,31
Ex* ₇₆	6,21E+05	2,22
Ex* ₇₇	1,51E+06	2,22
Ex* ₇₈	2,40E+06	2,22
Ex* ₇₉	7,80E+06	1,76

- Custos exergoeconômicos provenientes da simulação do sistema de refrigeração após a aplicação do método de otimização (SQP).

Corrente	Custo Exergoeconômico (R\$/h)	Custo Exergoeconômico Unitário (R\$/MJ)
C ₁	1,20E+04	0,21
C ₂	1,32E+04	0,32
C ₃	5,37E+03	0,45
C ₄	1,14E+04	0,49
C ₅	4,20E+04	0,32
C ₆	7,60E+04	0,66
C ₇	7,60E+04	0,67

C ₈	1,09E+04	0,58
C ₉	6,51E+04	0,69
C ₁₀	6,49E+04	0,69
C ₁₁	1,78E+02	0,69
C ₁₂	6,49E+04	0,70
C ₁₃	4,27E+03	0,62
C ₁₄	6,07E+04	0,71
C ₁₅	1,24E+03	0,71
C ₁₆	5,94E+04	0,71
C ₁₇	5,94E+04	0,73
C ₁₈	4,06E+03	0,71
C ₁₉	5,54E+04	0,73
C ₂₀	3,73E+04	0,73
C ₂₁	1,81E+04	0,74
C ₂₂	3,73E+04	0,74
C ₂₃	6,87E+02	0,75
C ₂₄	3,66E+04	0,74
C ₂₅	8,55E+03	0,77
C ₂₆	5,31E+02	0,70
C ₂₇	4,10E+02	0,70
C ₂₈	7,05E+02	0,71
C ₂₉	9,72E+02	0,73
C ₃₀	4,43E+03	0,73
C ₃₁	1,27E+04	0,74
C ₃₂	6,78E+03	0,68
C ₃₃	1,61E+03	0,78
C ₃₄	2,56E+04	0,76
C ₃₅	5,33E+03	0,77
C ₃₆	1,38E+02	0,58
C ₃₇	3,59E+02	0,61
C ₃₈	4,70E+02	0,61
C ₃₉	5,15E+03	0,68
C ₄₀	1,83E+03	0,69
C ₄₁	4,18E+03	0,72
C ₄₂	9,18E+02	0,77

C ₄₃	1,10E+04	0,58
C ₄₄	1,15E+04	0,69
C ₄₅	5,10E+03	0,62
C ₄₉	6,85E+03	0,32
C ₅₀	8,58E+03	0,46
C ₅₁	8,62E+03	0,46
C ₅₂	8,79E+03	0,47
C ₅₃	9,35E+03	0,49
C ₅₄	1,45E+04	0,56
C ₅₅	1,45E+04	0,57
C ₅₆	9,68E+02	0,48
C ₅₇	1,36E+04	0,58
C ₅₈	8,01E+03	0,57
C ₅₉	5,55E+03	0,58
C ₆₀	1,92E+03	0,35
C ₆₁	2,89E+03	0,38
C ₆₂	3,72E+03	0,19
C ₆₃	8,01E+03	0,58
C ₆₄	4,26E+02	0,55
C ₆₅	7,58E+03	0,58
C ₆₆	3,67E+03	0,58
C ₆₇	3,91E+03	0,58
C ₆₈	1,28E+03	0,51
C ₆₉	1,70E+03	0,52
C ₇₀	2,15E+03	0,23
C ₇₁	3,67E+03	0,59
C ₇₂	7,18E+01	0,60
C ₇₃	3,60E+03	0,59
C ₇₄	1,05E+03	0,59
C ₇₅	2,55E+03	0,59
C ₇₆	1,67E+02	0,60
C ₇₇	4,06E+02	0,60
C ₇₈	6,45E+02	0,60
C ₇₉	9,79E+02	0,22

Anexo B

1. Busca Unidimensional (Linear).

O processo de determinar o ponto mínimo em uma dada linha de direção é chamado de busca linear ou busca unidimensional. Para funções não-lineares em que não se pode minimizá-las analiticamente, esse processo é realizado através de buscas, de maneira inteligente, ao longo da linha da direção determinada. Estas técnicas de busca linear, que não verdade são procedimentos para resolver problemas de minimização unidimensional, formam a estrutura principal dos algoritmos de programação não-linear, visto que problemas de elevada dimensão são resolvidos através de sucessivas buscas lineares. Há diferentes abordagens para essa importante fase da otimização, algumas usam informações de derivadas e outras não. Embora existam diversos métodos para busca linear (Luenberger, 1973; Bazaraa *et al.*, 1993) nesta teste serão apresentados dois deles: um que não utiliza informações de derivada, o Método da Seção Áurea e um outro que se aproveita do uso de derivadas, o Método de Newton para Busca Unidimensional.

a. *Método da Seção Áurea*

Seja f uma função de uma única variável x em um intervalo $[a, b]$. A única propriedade que é assumida é que f é unimodal, ou seja, possui apenas um mínimo local (global). O ponto mínimo de f será determinada, pelo menos, aproximadamente, medindo o valor de f em um certo número de pontos. A idéia principal do método é como sucessivamente encontrar N pontos de medida, sem conhecimento de f , de modo a determinar a menor região possível de incerteza na qual está contido o ponto mínimo. Em outras palavras, deve-se diminuir o intervalo $[a, b]$ de modo que o ponto mínimo mantenha-se contido nesse intervalo, quando esse intervalo for suficientemente pequeno pode-se determinar qual é o ponto de mínimo de f . O método da Seção Áurea utiliza um esquema de redução do intervalo de incerteza baseado na razão áurea, uma medida de proporção cujo valor é $(-1 + 5^{1/2})/2$. O método é sumarizado no pseudocódigo 4.2.

Pseudocódigo 4.2. Algoritmo da Seção Áurea.

```
escolha  $\varepsilon > 0$ , faça  $r = (-1 + 5^{1/2})/2$   
 $\alpha = a + (1 - r)(b - a)$ ,  $\beta = a + r(b - a)$   
 $y_1 = f(\alpha)$ ,  $y_2 = f(\beta)$   
enquanto  $(b - a) > \varepsilon$   
    se  $y_1 > y_2$  então  
         $a = \alpha$ ,  $\alpha = \beta$ ,  $y_1 = y_2$   
         $\beta = a + r(b - a)$   
         $y_2 = f(\beta)$   
    senão  
         $b = \beta$ ,  $\beta = \alpha$ ,  $y_2 = y_1$   
         $\alpha = a + (1 - r)(b - a)$   
         $y_1 = f(\alpha)$   
    fim se  
fim enquanto  
 $x^* = (b + a)/2$ 
```

b. *Método de Newton para Busca Unidimensional*

O Método da Seção Áurea possui a vantagem de apenas exigir que a função seja unimodal. Em muitos problemas, entretanto, pode-se assumir que além da propriedade de unimodalidade, a função possui um certo grau de suavidade. Pode-se esperar então que métodos mais eficientes explorem essa propriedade. Técnicas dessa natureza são usualmente baseados em procedimentos de ajuste de curvas, através de pontos conhecidos pode-se fazer uma aproximação da função real e assim fazer uma estimativa do ponto mínimo. O Método de Newton usa a aproximação pela série de Taylor para produzir essa estimativa até segunda ordem. Suponha que uma função f possua apenas uma variável x para ser minimizada e que em qualquer ponto dado em uma iteração x^k seja possível medir os três valores $f(x^k)$, $f'(x^k)$, $f''(x^k)$, então é possível construir uma aproximação quadrática da função até as derivadas segundas:

$$q(x) = f(x^k) + f'(x^k)(x - x^k) + 1/2 f''(x^k)(x - x^k)^2 \quad (\text{B.1})$$

Agora pode-se calcular uma estimativa de x^{k+1} do ponto mínimo de f através do ponto onde a derivada de q é igual a zero:

$$0 = q'(x^{k+1}) = f'(x^k) + f''(x^k)(x^{k+1} - x^k)$$

então:

$$x^{k+1} = x^k - \frac{f'(x^k)}{f''(x^k)}$$

Repete-se o procedimento até que se encontre o mínimo da função f , onde f' é igual a zero.

2. Condições de Otimalidade para Problemas sem Funções de Restrição.

Para derivar condições necessárias que satisfazem um ponto de mínimo local \mathbf{x}^* , a idéia básica é considerar movimentos para fora do ponto em uma dada direção. Para descrever as condições de otimalidade assume-se que o problema de minimização consiste em minimizar uma função $f: \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ e $f \in C^2[\mathfrak{R}^n]$ (C^2 é o conjunto das funções com derivadas contínuas até segunda ordem) sujeita a $\mathbf{x} \in \Omega$. Onde $\Omega \subset \mathfrak{R}^n$ é o conjunto de soluções factíveis. Se $\mathbf{x} \in \Omega$ então \mathbf{x} é um ponto interior. Abaixo segue as condições de otimalidade para problemas sem funções de restrição.

a) Direção Factível

$\mathbf{d} \in \mathfrak{R}^n$ é uma **direção factível** num ponto $\mathbf{x} \in \Omega$ se existe um α' tal que $\mathbf{x} + \alpha \mathbf{d} \in \Omega$ para todo $\alpha \in [0, \alpha']$.

b) Condição Necessária de Primeira Ordem

Seja Ω e f definida em Ω . Se \mathbf{x}^* é um mínimo local de f em Ω , então para toda direção \mathbf{d} factível em \mathbf{x}^* tem-se:

$$\nabla f(\mathbf{x}^*)^T \mathbf{d} \geq 0. \quad (\text{B.2})$$

c) *Condição Necessária de Primeira Ordem (Caso Irrestrito)*

Seja Ω e f definida em Ω . Se \mathbf{x}^* é um mínimo local de f em Ω , então $\nabla f(\mathbf{x}^*) = 0$.

d) *Condições Necessária de Segunda Ordem*

Seja Ω e f definida em Ω . Se \mathbf{x}^* é um mínimo local de f em Ω , então para toda direcção \mathbf{d} factível em \mathbf{x}^* tem-se:

$$1. \nabla f(\mathbf{x}^*)^T \mathbf{d} \geq 0 \quad (\text{B.3})$$

$$2. \nabla f(\mathbf{x}^*)^T \mathbf{d} = 0, \quad (\text{B.4})$$

então $\mathbf{d}^T \mathbf{F}(\mathbf{x}^*) \mathbf{d} \geq 0$

e) *Condições Necessárias de Segunda Ordem (Caso Irrestrito)*

Seja Ω e f definida em Ω . Se \mathbf{x}^* é um mínimo local de f em Ω , então:

$$1. \nabla f(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$2. \mathbf{d}^T \mathbf{F}(\mathbf{x}^*) \mathbf{d} \geq 0, \quad (\text{B.6})$$

para qualquer $\mathbf{d} \in \Re^n$

f) *Condições Suficientes de Segunda Ordem*

Seja f definida numa região na qual \mathbf{x}^* é um ponto interior, suponha também: $\nabla f(\mathbf{x}^*) = 0$ e $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*) > 0$ (definida positiva), então \mathbf{x}^* é um mínimo local estrito de f .

✓ Algumas Notas em Relação as Condições de Otimalidade:

- O uso das condições de segunda ordem envolve a solução do sistema de n equações e n incógnitas $\nabla f(\mathbf{x}^*) = 0$.
- $\nabla f(\mathbf{x}^*) = 0$ são considerados pontos estacionários de f que podem ser mínimos locais, máximos locais ou pontos de inflexão.
- O sinal da Hessiana de f num dado ponto define o tipo de ponto estacionário.
- Para verificar as provas das condições de otimalidade consulte: Luenberger, 1973.

✓ Conclusões Acerca das Condições de Otimalidade

Suponha que $\mathbf{x}^* \in \mathfrak{R}^n$ é tal que $\nabla f(\mathbf{x}^*) = 0$. Então \mathbf{x}^* é:

- Um mínimo local de f se $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*) \geq 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$, ou seja, $f(\mathbf{x}^*) \leq f(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$.
- Um mínimo local estrito se $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*) > 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$, ou seja, $f(\mathbf{x}^*) < f(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n, \mathbf{x} \neq \mathbf{x}^*$.
- Um máximo local de f se $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*) \leq 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$, ou seja, $f(\mathbf{x}^*) \geq f(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$.
- Um máximo local estrito se $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*) < 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$, ou seja, $f(\mathbf{x}^*) > f(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n, \mathbf{x} \neq \mathbf{x}^*$.

3. Hiperplano Tangente.

O conjunto de restrições definidos como $h_i(\mathbf{x}) = 0, i = 1, 2, \dots, m$, definem um subconjunto de \mathfrak{R}^n que pode ser visto como uma hipersuperfície. Se as restrições forem independentes então a dimensão dessa hipersuperfície é $n - m$. Assume-se também que as restrições pertencem a C^1 (conjunto das funções com derivadas contínuas até primeira ordem), portanto a hipersuperfície é dita suave. Em um dado ponto sobre essa hipersuperfície está o **hiperplano tangente**, o que em uma ou duas dimensões parece mais óbvio. Definindo uma **curva** S em uma hipersuperfície como sendo uma família de pontos $\mathbf{x}(t) \in S$ parametrizada por $t \in [a, b]$. A curva é diferenciável se $(d/dt) \mathbf{x}(t)$ existe e é duas vezes diferenciável se $(d^2/dt^2) \mathbf{x}(t)$ existe. A curva definida pelos pontos $\mathbf{x}(t)$ passa através do ponto \mathbf{x}^* se $\mathbf{x}^* = \mathbf{x}^*(t)$ para algum $t^* \in [a, b]$. A derivada da curva no ponto \mathbf{x}^* é definida como $(d/dt) \mathbf{x}(t)$ é um vetor contido no \mathfrak{R}^n .

Agora considere todas as curvas diferenciáveis em S passando através do ponto \mathbf{x}^* . O hiperplano tangente em \mathbf{x}^* é definido como a coleção de derivadas em \mathbf{x}^* de todas essas curvas diferenciáveis. O hiperplano tangente é subespaço de \mathfrak{R}^n . Sendo assim, a expressão que define o hiperplano tangente em termos das derivadas das restrições $\mathbf{h}(\mathbf{x})$ define o subespaço:

$$M = \{\mathbf{y}: \nabla \mathbf{h}(\mathbf{x}^*)\mathbf{y} = \mathbf{0}\} \quad (\text{B.7})$$

Considere que os vetores gradientes das restrições no ponto \mathbf{x}^* são linearmente independentes portanto \mathbf{x}^* é um **ponto regular**. Sob essas condições M é igual ao hiperplano tangente no ponto \mathbf{x}^* .

4. Condições de Otimalidade para Problemas com Restrições de Igualdade.

a) *Condições Necessárias de Primeira Ordem*

Seja \mathbf{x}^* um ponto de f sujeito às restrições $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$. Assuma que \mathbf{x}^* é um ponto regular dessas restrições. Então existe um $\boldsymbol{\lambda} \in \Re^m$ tal que:

$$\nabla f(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \nabla h(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0} \quad (\text{B.8})$$

A Equação 4.6 deriva da **função Lagrangeana** associada com as restrições do problema. A função Lagrangeana é definida como:

$$l(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}) = f(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\lambda} h(\mathbf{x}) \quad (\text{B.9})$$

A condição de primeira ordem pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\nabla_{\mathbf{x}} l(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{0} \quad (\text{B.10})$$

$$\nabla_{\boldsymbol{\lambda}} l(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{0} \quad (\text{B.11})$$

b) *Condições Necessárias de Segunda Ordem*

Suponha que \mathbf{x}^* é um mínimo local de f sujeito a e \mathbf{x}^* é um ponto regular. Então existe um $\boldsymbol{\lambda} \in \Re^m$ tal que: $\nabla f(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \nabla h(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$. Se M é um hiperplano tangente $M = \{\mathbf{y}: \nabla h(\mathbf{x}^*) \mathbf{y} = \mathbf{0}\}$, então a matriz:

$$\mathbf{L}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \mathbf{H}(\mathbf{x}^*) \quad (\text{B.12})$$

é semidefinida positiva em M , ou seja, $\mathbf{y}^T \mathbf{L}(\mathbf{x}^*) \mathbf{y} \geq 0$ para todo $\mathbf{y} \in M$.

c) *Condições Suficientes de Segunda Ordem*

Suponha que \mathbf{x}^* é um mínimo local de f sujeito a e \mathbf{x}^* é um ponto regular. Então existe um $\boldsymbol{\lambda} \in \Re^m$ tal que: $\nabla f(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \nabla h(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$. Suponha também que $\mathbf{L}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \mathbf{H}(\mathbf{x}^*)$ é definida positiva em $M = \{\mathbf{y}: \nabla h(\mathbf{x}^*) \mathbf{y} = \mathbf{0}\}$. Então \mathbf{x}^* é um mínimo local estrito de f sujeito a $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$.

Para as provas matemáticas das condições de otimalidade consulte: Luenberger, 1973.

5. Condições de Otimalidade Para Problemas com Restrições de Desigualdade.

Assume-se que f e \mathbf{h} são definidos como anteriormente e \mathbf{g} é uma função p -dimensional. Adicionalmente: $f, \mathbf{h}, \mathbf{g} \in C^1$.

a) *Definição de Ponto Regular para Restrições de Desigualdade*

Seja \mathbf{x}^* um ponto que satisfaz as restrições: $\mathbf{h}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$ e $\mathbf{g}(\mathbf{x}^*) \leq \mathbf{0}$ e seja J o conjunto de índices j no qual $g_j(\mathbf{x}^*) = 0$. Então \mathbf{x}^* é dito um **ponto regular** das restrições se os vetores gradiente $\nabla h_i(\mathbf{x}^*)$ e $\nabla g_j(\mathbf{x}^*)$, $i=1, 2, \dots, m, j \in J$ são linearmente independentes.

b) *Condição Necessária de Primeira Ordem (Condições de Karush-Kuhn-Tucker)*

Seja \mathbf{x}^* um ponto de mínimo para o problema de minimização e suponha que \mathbf{x}^* é um ponto regular. Então existe um vetor $\boldsymbol{\lambda} \in \Re^m$ e um vetor $\boldsymbol{\mu} \in \Re^p$ tal que:

$$1. \quad \nabla f(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \nabla h(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\mu} \nabla g(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0} \quad (\text{B.13})$$

$$2. \quad \boldsymbol{\mu} \mathbf{g}(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (\text{B.14})$$

c) *Condições Necessária de Segunda Ordem*

Suponha que $f, \mathbf{h}, \mathbf{g} \in C^2$ e \mathbf{x}^* um ponto regular. Se \mathbf{x}^* é um ponto de mínimo local, então existe um $\boldsymbol{\lambda} \in \Re^m$ e um vetor $\boldsymbol{\mu} \in \Re^p$, $\boldsymbol{\mu} \geq \mathbf{0}$ tal como as Equações B.13 e B.14 e tal que:

$$\mathbf{L}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda} \mathbf{H}(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\mu} \mathbf{G}(\mathbf{x}^*) \quad (\text{B.15})$$

é semidefinida positiva no subespaço tangente das restrições ativas em \mathbf{x}^* .

d) *Condições Suficientes de Segunda Ordem*

Suponha que $f, \mathbf{h}, \mathbf{g} \in C^2$ e \mathbf{x}^* um ponto regular, \mathbf{x}^* é um ponto de mínimo local, existe um $\boldsymbol{\lambda} \in \Re^m$ e um vetor $\boldsymbol{\mu} \in \Re^p$, $\boldsymbol{\mu} \geq \mathbf{0}$ tal como as Equações B.13 e B.14 e que $\mathbf{L}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\lambda}\mathbf{H}(\mathbf{x}^*) + \boldsymbol{\mu}\mathbf{G}(\mathbf{x}^*)$ seja definida positiva no subespaço:

$$M = \{\mathbf{y}: \nabla \mathbf{h}(\mathbf{x}^*)\mathbf{y} = \mathbf{0}, \nabla g_j(\mathbf{x}^*)\mathbf{y} = 0 \text{ para todo } j \in J\} \quad (\text{B.16})$$

onde

$$J = \{j: g_j(\mathbf{x}^*) = 0, \mu_j > 0\} \quad (\text{B.17})$$

Para as provas matemáticas das condições de otimalidade consulte: Luenberger, 1973.

Anexo C

Análisis Termodinámico de un Sistema de Cogeneración con Gasificación del Licor Negro

Paulo R. Santos, Francine M. Fábrega y José Vicente H. d'Angelo*

Universidad Estatal de Campinas-UNICAMP, Facultad de Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería de Sistemas Químicos, Caixa Postal 6066, 13083-970 Campinas-SP-Brasil
(e-mail: dangelo@feq.unicamp.br)

* autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Resumen

Se presenta el análisis termodinámico de un proceso de cogeneración de energía con gasificación del licor negro, utilizando balances de exergía para identificar y cuantificar las principales irreversibilidades presentes. Se realizó una simulación del proceso de cogeneración con un simulador comercial, a partir de la cual fue posible realizar el balance de exergía del sistema. Se evaluó la influencia de la composición de los gases obtenidos en el gasificador sobre las pérdidas exergéticas en el proceso. Las condiciones operacionales del gasificador de licor negro que contribuyen a reducir la concentración de estos compuestos responsables de las pérdidas de exergía, son la baja temperatura (700°C) y la baja presión (200 kPa). El análisis mostró útil para determinar de viabilidad técnica del proceso alternativo de generación de energía a través de la gasificación del licor negro.

Palabras clave: exergía, cogeneración, licor negro, gasificación, simulación

Thermodynamic Analysis of a Cogeneration System with Black Liquor Gasification

Abstract

This work presents a thermodynamic analysis of a cogeneration energy process with black liquor gasification obtained in pulp and paper industries, using exergy balances to identify and quantify the main irreversibilities in the process. The cogeneration process was analyzed using a commercial simulator from which it was possible to develop the exergy balance. The influence of the composition of the gases produced in the gasifier over the exergy losses in the process was evaluated. The most appropriated operating conditions in the gasifier to reduce the concentration of these components, which are responsible for the exergy losses are the low temperature (700 °C) and the low pressure (200 kPa). The analysis showed to be useful to determine the technical viability of this alternative process of energy generation using black liquor gasification.

Keywords: exergy, cogeneration, black liquor, gasification, simulation

INTRODUCCIÓN

Las industrias brasileñas de papel y celulosa viven una fase de expansión de sus procesos productivos. Las inversiones realizadas por el sector en los últimos años permitieron el desarrollo tecnológico de procesos y la generación de productos de mayor valor agregado y, al mismo tiempo, una mejora de la calidad ambiental de sus fábricas y de sus efluentes. En los últimos diez años, las industrias brasileñas invirtieron US\$ 12 mil millones en la ampliación de su capacidad productiva. Estas inversiones permitieron que el Brasil se convirtiera en el mayor productor mundial de celulosa de fibra corta del mercado, con una producción que aumentó de 1,4 a 6,0 millones de toneladas/año, superando a los Estados Unidos en este tipo de celulosa. En 2005, las exportaciones de celulosa y papel, participando activamente del comercio globalizado, registraron un valor total de aproximadamente US\$ 3.5 mil millones, un crecimiento de 18.6% en relación al año anterior. Estos números reflejan las inversiones hechas y la entrada en operación de nuevas capacidades instaladas (Bracelapa, 2006). El sector genera internamente una gran parte de la energía consumida en sus procesos por la quema de dos combustibles: biomasa (virutas de madera) y licor negro, que es la principal fuente de energía, proveniente del proceso de digestión de la madera y constituido de materiales inorgánicos y orgánicos, principalmente lignina (Gulichsen y Paulapuro, 2000).

Debido al aumento de la capacidad productiva de las industrias, es generada una gran cantidad de licor negro, creándose cuellos de botella en el proceso de recuperación de los reactivos químicos (evaporación y caldera de recuperación). La reducida flexibilidad de operación de las calderas de recuperación, junto con problemas de corrosión, incrustación, explosión, olor y emisiones, son algunos factores que motivan la investigación de sistemas alternativos de generación de energía. Otro factor de relevancia es el tiempo de vida útil de esas calderas, alrededor de 30 a 35 años. Debido a esos hechos, existe una motivación creciente para una eventual sustitución de las calderas de recuperación por procesos alternativos, entre los cuales se destaca la gasificación de licor negro, por las siguientes razones: posibilidad de reducción en la carga de los evaporadores (debido a que se utiliza una concentración menor del licor negro); menor costo de inversión comparado con la caldera de recuperación (Consonni *et al.*, 1998); menor riesgo de explosión y corrosión, debido a la ausencia de tuberías; reducción en la emisión de los gases; y mayor potencia producida.

El proceso de gasificación consiste en la oxidación parcial de las sustancias orgánicas contenidas en el licor negro. El gasificador puede ser clasificado de acuerdo con el nivel de presión de operación (atmosférica o presurizada), con el nivel de temperatura (alta o baja), además del tipo de agente oxidante utilizado en el proceso (aire, oxígeno o vapor de agua). Las combinaciones de esas características especifican el tipo de proyecto, y también influyen en la composición del gas generado en el gasificador, la cual depende también de la composición del licor negro utilizado.

Varios estudios (Ihrén, 1994; Näsholm y Westermarck, 1997; Larson *et al.*, 2000 y Larson *et al.*, 2003) fueron realizados sobre esos sistemas alternativos de generación de energía. Consonni *et al.* (1998), realizaron un estudio comparativo entre el sistema convencional de generación y tres ciclos BLGCC (Black Liquor Gasifier Combined Cycle). Estudios recientes, como los de Burciaga (2006), Dahlquist y Jones (2006), Nong *et al.* (2006), Lindblom y Landalv (2006), Consonni *et al.* (2004) y McKeough (2004), muestran que la tecnología de gasificación de licor negro se consolida cada vez más, para, en un futuro próximo, tornarse una alternativa viable para el procesamiento del licor negro excedente, evitando los actuales embotellamientos existentes en el sector de recuperación de las industrias de papel y celulosa.

El presente trabajo tuvo como objetivo realizar un análisis termodinámico de un sistema de cogeneración con gasificación de licor negro, evaluando las pérdidas exergéticas en el ciclo de cogeneración, utilizando las configuraciones propuestas por Consonni *et al.* (1998), considerando también diferentes composiciones para los gases generados en el gasificador.

METODOLOGIA

Entre varios trabajos analizados que abordaban ciclos de generación con gasificación de licor negro, se optó por el trabajo de Consonni *et al.* (1998) como base para el estudio realizado, ya que mostró

ser el más completo y detallado, presentando los datos necesarios para la simulación del proceso de cogeneración. Estos autores estudiaron la simulación de sistemas de cogeneración usando tres ciclos de cogeneración diferentes en función de tres gasificadores con características operacionales distintas: aire a 200 kPa y 700 °C; aire a 2500 kPa y 950 °C y oxígeno a 2500 kPa y rango de 1000 a 1400 °C, y las compararon con el ciclo convencional con caldera de recuperación Tomlinson. De estas tres configuraciones, la que utilizó el gasificador operando a 200 kPa y 700 °C fue seleccionada para ser estudiada detalladamente en este trabajo, por haber sido ésta la configuración que presentó mejor eficiencia termodinámica (de primera y segunda ley).

El proceso está compuesto por un gasificador, que es alimentado con licor negro y aire; los gases generados son transportados para una serie de intercambiadores de calor y un lavador para la remoción de H_2S . Enseguida pasan por un compresor y luego son enviados a una cámara de combustión, la cual también es alimentada con una corriente de aire, proveniente de un sistema de compresores accionados por dos turbinas. Los gases originales son quemados en la cámara de combustión, y los gases de combustión generados son enviados a dos turbinas, generando energía eléctrica, y finalmente, a una caldera para generación de vapor. La Figura 1 muestra un detalle mayor de las corrientes y equipamientos involucrados. El ciclo de gasificación/cogeneración fue implementado en un simulador comercial, Hysys® 2.2 (Hyprotech) y está descrito detalladamente en Santos (2007), utilizando datos de Consonni *et al.* (1998) y de Gallego (2004).

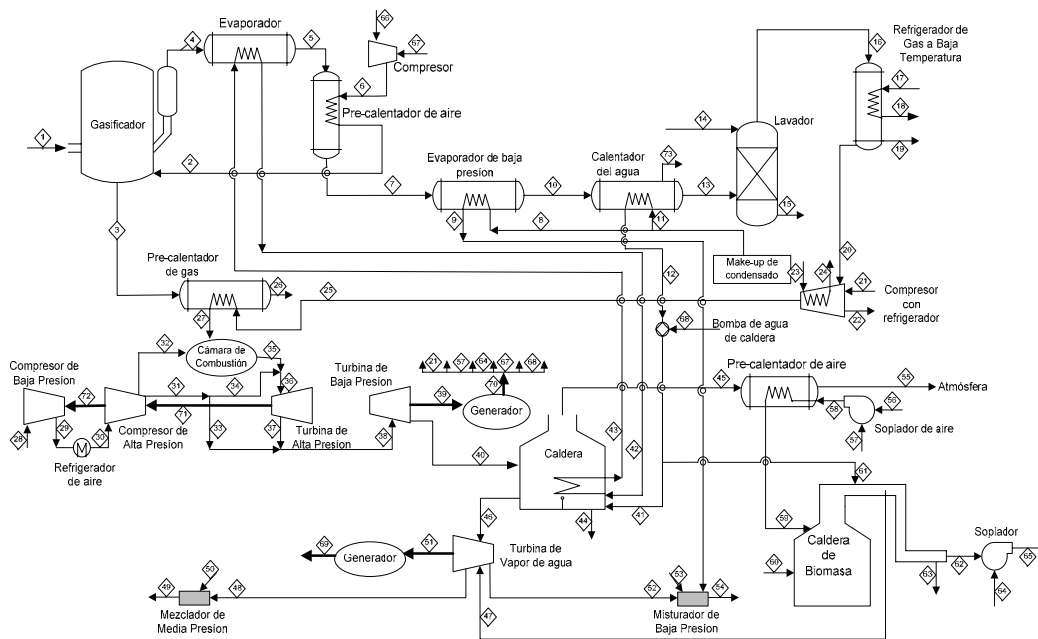


Fig. 1: Diagrama de flujo del sistema de cogeneración analizado.

Después de la implementación del proceso en el simulador comercial, fueron analizadas las pérdidas exergéticas del ciclo de cogeneración, combinando diferentes condiciones operacionales, evaluando también la composición de los gases generados en el gasificador. La utilización de esta metodología permitirá evaluar si el licor negro de eucalipto genera un producto gaseoso (con una composición adecuada para ser usado en el ciclo de cogeneración) mejor que el generado por la gasificación del licor de pino.

Análisis Exergético del Sistema

El análisis exergético es una herramienta termodinámica, usada para analizar el desempeño de un determinado sistema desde el punto de vista de la segunda ley de la termodinámica, identificando y cuantificando las irreversibilidades de este sistema. Sin embargo, se puede decir que se basa en un análisis de disponibilidad, cuantificando el trabajo útil teórico mínimo requerido, localizando y cuantificando las pérdidas exergéticas del sistema global o de sub-sistemas (Yumrutaş *et al.*, 2002).

La exergía no está sometida a la ley de conservación (excepto para procesos ideales, reversibles), pues puede ser disipada ("destruida") debido a las irreversibilidades de cualquier proceso real. La disipación de la exergía durante un determinado proceso es proporcional a la entropía generada debido a las irreversibilidades. Bejan *et al.* (1996), describen que la exergía total de cualquier sistema puede ser dividida en cuatro componentes: física (Ex_f), cinética (Ex_{kn}), potencial (Ex_{pt}) y química (Ex_q). En este trabajo no fueron consideradas las exergías cinética y potencial, debido a que el sistema está en la misma altura y sin movimiento en relación al estado de referencia. La exergía física en todos los componentes del ciclo fue calculada con ayuda de una planilla electrónica, utilizando los datos obtenidos en el simulador de procesos. La exergía puede ser calculada por la Ecuación 1:

$$Ex = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (1)$$

donde: h es la entalpía molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); s es la entropía molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y T_o es la temperatura absoluta del ambiente de referencia (K) y el subíndice o indica propiedades evaluadas a la temperatura y presión de referencia.

Se adoptó la hipótesis de sistema en estado estacionario y así fue utilizada la siguiente ecuación (Bejan *et al.*, 1996) para el balance de exergía, considerando un sistema con volumen de control fijo:

$$\sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{VC} + \sum_{e=1}^n (\dot{m}_e Ex_e) - \sum_{s=1}^n (\dot{m}_s Ex_s) - \dot{Ex}_D = 0 \quad (2)$$

donde: T_j es la temperatura absoluta (K) de la región j ; \dot{Q}_j representa la tasa de transferencia de calor en la región j (kJ/h); \dot{W}_{VC} es la tasa de transferencia de calor en el volumen de control (kJ/h), excluyéndose el trabajo de flujo; \dot{Ex}_D es la tasa de exergía destruida (disipada) (kJ/h); y los términos de las sumatorias restantes indican los flujos de exergía en las corrientes de entrada (e) y salida (s) del volumen de control (kJ/h), como base en sus caudales másicos (kg/h) y en el valor de la exergía de cada corriente (kJ/kg).

Las turbinas, compresores y bombas del ciclo fueron considerados adiabáticos, eliminando así el término de transferencia de calor. Para el combustor fue utilizada la Ecuación 2, en la cual fue calculada la exergía física en cada corriente. Las propiedades estándar de cada componente de la corriente gaseosa fueron obtenidas también del simulador Hysys© 2.2. Además en el combustor fue calculada la variación de exergía química, la cual ocurre cuando hay una diferencia de composición química del sistema en relación a las condiciones de referencia, siendo utilizada Ecuación 3 (Bejan *et al.*, 1996) para calcularla

$$Ex_q = \sum_{k=1}^n x_k Ex_{qk} + RT_o \sum_{k=1}^n x_k \ln x_k \quad (3)$$

donde: Ex_{qk} es la exergía química estándar (J/mol); x_k es la fracción molar del componente k en la corriente y R es la constante universal de los gases [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$].

Los valores estándar de la exergía química se basan en las condiciones de referencia, a una temperatura de 25 °C y presión de 1 atm. Las propiedades termodinámicas utilizadas para el cálculo de la variación exergética fueron obtenidas de las simulaciones hechas en el Hysys®, en las cuales se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson (Reid *et al.*, 1986) para calcular las propiedades termodinámicas de cada corriente (entalpía, entropía, etc.); esta ecuación es adecuada para sistemas compuestos por hidrocarburos y gases inorgánicos. Tomando como base las ecuaciones presentadas y los valores de entalpía, entropía, composición, temperatura y presión, obtenidos en el simulador, en el cual se implementó el ciclo presentado por Consonni *et al.* (1998), fueron cuantificados los valores de las exergías de cada corriente del proceso y, a partir de esos valores, utilizando la ecuación de balance de exergía, fue posible calcular las pérdidas exergéticas en cada componente del ciclo. Los resultados obtenidos son presentados a continuación, en los cuales se analiza también la influencia de la composición de los gases provenientes del gasificador sobre las pérdidas exergéticas del ciclo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los cálculos para el análisis exergético del ciclo de cogeneración fueron realizados en una planilla electrónica, utilizando las ecuaciones para análisis exergético y los datos del simulador. Así, primeramente, fue realizado un análisis con cuatro configuraciones diferentes de composición de los gases, evaluándose su sensibilidad sobre las pérdidas exergéticas del ciclo de cogeneración con gasificación del licor negro. La tabla 1 muestra las cuatro configuraciones utilizadas.

Tabla 1: Composición (fracciones molares) de los gases obtenidos en un proceso de gasificación de licor negro de pino usada en las simulaciones de los ciclos.

Especies	Configuraciones			
	1	2	3	4
CH ₄	0.009	0.003	0.023	0.021
CO	0.116	0.250	0.105	0.230
CO ₂	0.124	0.169	0.114	0.185
H ₂ O	0.130	0.275	0.176	0.315
H ₂	0.190	0.284	0.103	0.223
N ₂	0.423	0.000	0.466	0.003
H ₂ S	0.006	0.019	0.006	0.010
T (°C)	700	900	950	1000
P (kPa)	200	200	2500	2500

Las configuraciones 1, 2 y 3 corresponden a las de Consonni *et al.* (1998) y la 4 a Berglin y Berntsson (1998). La Figura 2 muestra las pérdidas exergéticas para las turbinas, donde se puede notar la elevada pérdida de exergía de la turbina a gas de baja presión, siendo que ella genera energía térmica y eléctrica para el proceso. En la Figura 3 son presentadas las pérdidas de exergía de los compresores; en la Figura 4 se muestran las pérdidas en la caldera y en la Figura 5 las pérdidas en el pre-calentador de gas. Se observa además que la configuración 3 presenta la menor pérdida exergética de la turbina a gas de baja presión y también es la configuración de menor pérdida del conjunto de turbinas. En la Figura 6 son presentadas las pérdidas totales de las cuatro configuraciones analizadas. La configuración 3 presentó la menor pérdida exergética entre todas las otras analizadas. La composición de la configuración 1 es muy similar a la configuración 3. La diferencia principal es la mayor cantidad de agua y menor cantidad de hidrógeno (relación 3:1).

En general, el equipo que presentó mayores irreversibilidades en el proceso completo fue el combustor. Eso se debe, según Bejan *et al.* (1996), a la existencia en este sistema de tres grandes fuentes de irreversibilidades: combustión rápida y no controlada, pérdida de carga e intercambio de calor. Una manera de atenuar esa disipación exergética sería pre-calentar el aire para reducir la razón aire-combustible. Las turbinas presentaron también una gran irreversibilidad, probablemente originada por pérdidas por fricción. Tanto la bomba como el calentador de agua presentaron las menores pérdidas del proceso.

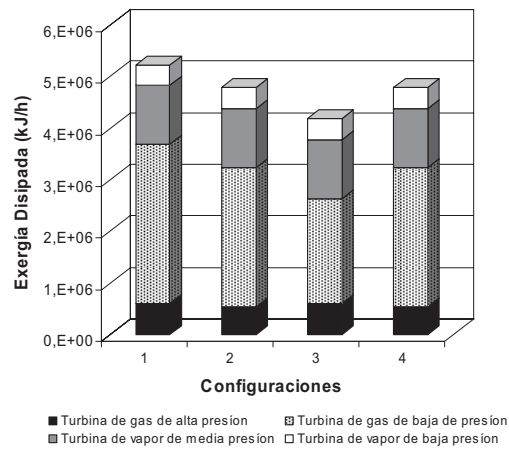


Fig. 2: Pérdidas exergéticas en las turbinas para las diferentes configuraciones.

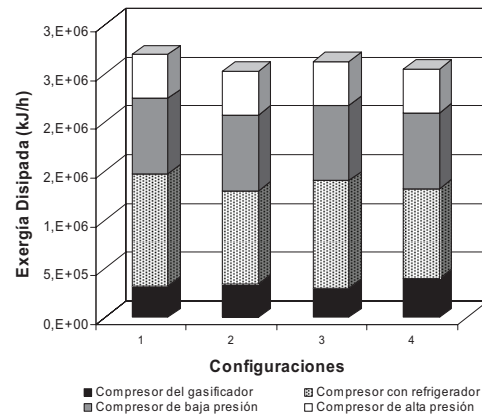


Fig. 3: Pérdidas exergéticas en los compresores para las diferentes configuraciones.

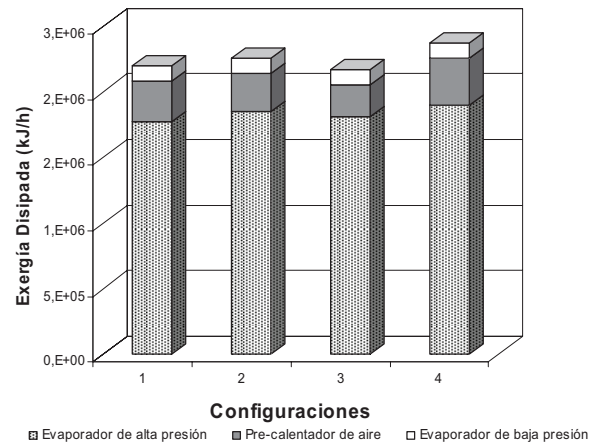


Fig. 4: Pérdidas exergéticas en los intercambiadores de calor para las diferentes configuraciones.

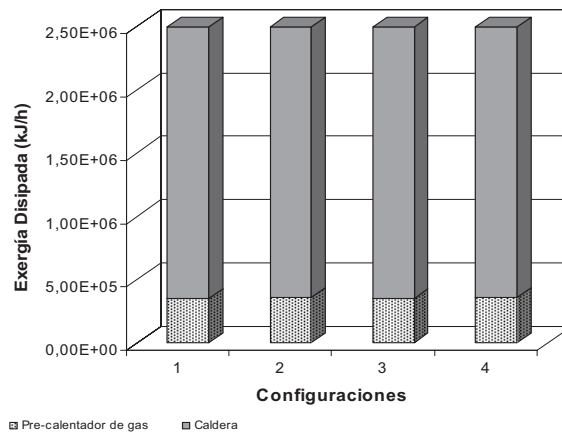


Fig. 5: Pérdidas exergéticas en la caldera y el intercambiador de calor de gas para las diferentes configuraciones.

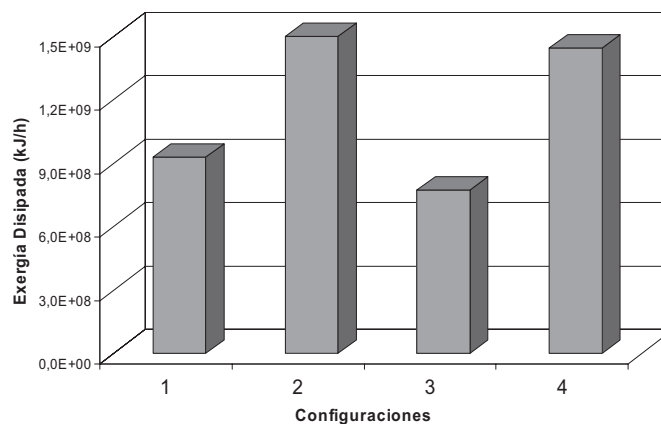


Fig. 6: Exergía disipada total para las diferentes configuraciones.

Para la configuración 3, que presentó la menor tasa de disipación de exergía. Fue efectuado un análisis de la sensibilidad de la composición de los gases efluentes del gasificador sobre las pérdidas exergéticas del sistema, lo que permitió observar que existe una gran sensibilidad en relación a la composición de hidrógeno, monóxido de carbono y agua.

Fueron propuestas seis nuevas configuraciones derivadas de la configuración 3, que fueron divididas en dos clases (α y β), para evaluar la influencia de la concentración de estos compuestos en la corriente gaseosa proveniente del gasificador sobre las pérdidas de exergía en el ciclo de cogeneración. En las configuraciones de la clase α , el contenido de un determinado compuesto fue aumentado, mientras los otros fueron normalizados; por el contrario, en las configuraciones de la clase β , el contenido fue reducido, de nuevo normalizando los demás compuestos. La tabla 2 muestra las nuevas configuraciones.

La Figura 7 muestra la exergía disipada en todo el ciclo de cogeneración para las seis nuevas configuraciones. Se observó que el sistema es más sensible a la concentración de hidrógeno y de monóxido de carbono.

Tabla 2: Composición (fracciones molares) de los gases utilizada en el análisis de sensibilidad.

Componentes	Composición de gas en el análisis de la sensibilidad						
	Original #3 (Consonni <i>et al.</i> 1998)	α			β		
		H ₂ O	H ₂	CO	H ₂ O	H ₂	CO
CH ₄	0.023	0.020	0.020	0.020	0.027	0.025	0.025
CO	0.105	0.093	0.090	0.218	0.122	0.112	0.042
CO ₂	0.114	0.102	0.099	0.100	0.134	0.123	0.123
H ₂ O	0.176	0.267	0.151	0.154	0.042	0.188	0.188
H ₂	0.103	0.092	0.231	0.090	0.120	0.043	0.110
N ₂	0.466	0.415	0.399	0.407	0.542	0.497	0.499
H ₂ S	0.006	0.005	0.005	0.005	0.007	0.006	0.006

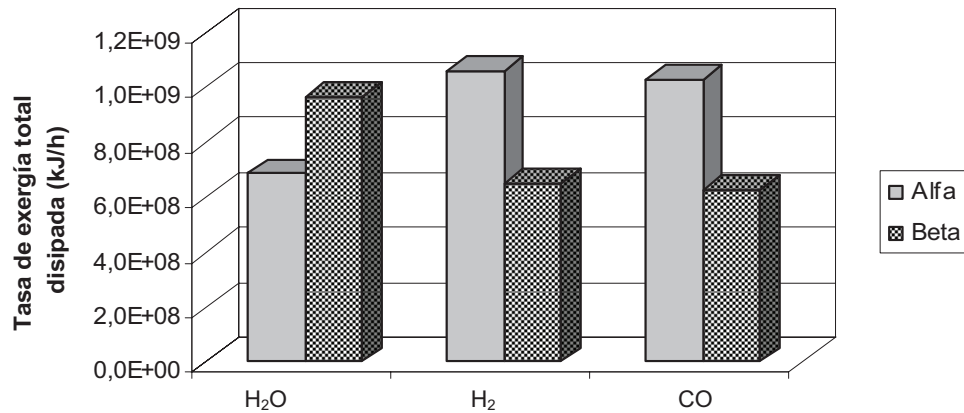


Fig. 7: Exergía disipada total para las diferentes configuraciones.

CONCLUSIONES

Se pudo comprobar que la composición de los gases obtenidos en el gasificador influye en las pérdidas exergéticas del proceso de cogeneración. Esta composición depende de las condiciones operacionales del gasificador y también de la composición del licor negro utilizado. La configuración 3, basada en Consonni *et al.* (1998), presentó las menores pérdidas globales de exergía entre las estudiadas. Las turbinas también presentaron pérdidas exergéticas significativas, siendo la turbina a gas de baja presión la que generó mayor potencia en relación a las demás configuraciones y la que presentó las mayores tasas de exergía disipada en el proceso en todos los casos analizados.

Analizando los equipos, la cámara de combustión fue el componente del sistema de cogeneración con mayores pérdidas en el proceso. Eso se debe a la gran irreversibilidad de las relaciones químicas que ocurren en su interior. Fue realizado un análisis de sensibilidad en las composiciones de la configuración 3, que obtuvo menor pérdida de exergía, mostrando una fuerte dependencia de las cantidades de hidrógeno y monóxido de carbono.

El análisis de sensibilidad de la configuración 3 fue realizado con el propósito de identificar si algún componente específico tiene una influencia mayor sobre la cantidad de exergía disipada en el ciclo de

cogeneración. El hidrógeno y el monóxido de carbono, cuando están presentes en mayores cantidades, son responsables por grandes pérdidas, mientras que el agua contribuye para reducir las mismas.

En el diseño de futuros gasificadores de licor negro, deben ser escogidas condiciones apropiadas de operación, tales como temperatura, presión y razón aire/licor negro, de modo que pueda ser obtenida una concentración adecuada de hidrógeno y de monóxido de carbono. Por otro lado, la reducción del contenido de estos dos componentes implica en la generación de un producto gaseoso con menor poder calorífico; por lo tanto, se deben considerar estos hechos en el diseño de los gasificadores.

Ya que los estudios presentados tratan de sistemas de gasificación utilizando licor negro de pino, futuros trabajos sobre sistemas con otros tipos de licor negro, como los estudios de Cardoso *et al.* (2006) usando licor negro de eucalipto, son de fundamental importancia.

REFERENCIAS

Bejan, A., G. Tsatsaronis y M. Moran; *Thermal Design and Optimization*, p. 30-110, John Wiley & Sons, New York, USA (1996).

Berglin, N. y T. Berntsson; *CHP in the pulp industry using black liquor gasification: thermodynamic analysis*, Applied Thermal Engineering: 18 (11), 947-961 (1998).

Bracelpa; *Relatório Informativo de 2006* – http://www.bracelpa.org.br/br/anual/perfil_setor2006.pdf, São Paulo (2006).

Burciaga, D.; *Black liquor gasification: the foundation of the forest bio-refinery "new value streams"*, 2005 TAPPI Engineering Pulping, Environmental Conference – Conference Proceedings, 15 (2006).

Cardoso, M., E. D. Oliveira, M. L. Passos; *Kraft black liquor of eucalyptus for brazilian mills: chemical and physical characterization and its processing in the recovery unit*, O Papel: 67 (5), 71-83 (2006).

Consonni, S., E.D. Larson, T.G. Kreutz y N. Berglin; *Black liquor gasifier/gas turbine cogeneration*, ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power: 120 (3), 442-449 (1998).

Consonni, S., E.D. Larson y R. Katofsky; *An assessment of black liquor gasification combined cycles part A : Technological issues and performance comparisons*, Proceedings of the ASME Turbo Expo 2004: 7, 1-14 (2004).

Dahlquist, E. y A. Jones; *Presentation of a dry black liquor gasification process with direct causticization*, Tappi Journal: 5 (3), 4-8 (2006).

Gallego, A.G.; *Modelagem Computacional e Análise Termodinâmica de Sistemas de Geração de Potência utilizando Gaseificação de Licor Negro*, Tesis de Doctorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, Brasil (2004).

Gullichsen, J. y H. Paulapuro; *Paper Science Technology – Book B*, 36-134 y 303-374, Tappi Press, Jyväskylä, Finlandia (2000).

Ihrén, N.; *Optimization of black liquor gasification cogeneration systems*, Tesis de Doctorado, Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia (1994).

Larson, E.D., S. Consonni y T.G. Kreutz; *Preliminary economics of black liquor gasifier/gas turbine cogeneration at pulp and paper mills*, ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power: 122, 255-261 (2000).

Larson, E.D., S. Consonni y R.E. Katofsky; *A cost-benefit assessment of biomass gasification power generation in the pulp and paper industry – Final Report* - Princeton University (2003). Acceso: www.princeton.edu/~energy 5 de mayo de 2007.

Lindblom, M. e I. Landalv; *Status of the Swedish national black liquor gasification (BLG) development program*, 2006 TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference Proceedings, 10 (2006).

McKeough, P.; *Evaluation of potential improvements to black-liquor gasification technology*, Proceedings PulPaper 2004 Conferences, Energy and Carbon Management: 69-75 (2004).

Näsholm, A.S. y K. M. Westermark; *Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification*, Energy Conversion: 38 (15), 1655-1663 (1997).

Nong, G., L. Xu-Sheng y W. Shuang-Fei; *Review on gasification of black liquor*, China Pulp and Paper: 25 (10), 54-58 (2006).

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E.; *The Properties of Gases and Liquids*, p. 42-47 y 95-103, McGraw-Hill, Cingapura (1986).

Santos, P.R.; *Análise Termodinâmica de um Sistema de Cogeração com Gaseificação de Licor Negro*, Tesis de Magister, Depto. Eng. Sistemas Químicos, UNICAMP, Campinas, Brasil (2007).

Yumrutaş, R., M. Kunduz y M. Kanoğlu; *Exergy Analysis of Vapor Compression Refrigeration Systems*, Exergy: 2, 266-272 (2002).

Anexo D



Exergetic analysis of the refrigeration system in ethylene and propylene production process

F.M. Fábrega, J.S. Rossi, J.V.H. d'Angelo*

Department of Chemical Systems Engineering, University of Campinas, UNICAMP, Chemical Engineering School, P.O. Box 6066, 13083 970, Campinas-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 April 2009

Received in revised form

30 October 2009

Accepted 2 November 2009

Available online 12 November 2009

Keywords:

Refrigeration

Ethylene

Propylene

Exergy

ABSTRACT

The exergetic analysis is a tool that has been used successfully in many studies aiming a more rational energy use reducing the cost of the processes. With this analysis it is possible to perform an evaluation of the overall process, locating and quantifying the degradation of exergy. In this context, the present work aimed the exergetic analysis of the refrigeration cycles in ethylene and propylene production process, calculating the loss of exergy, in order to propose changes in the operational variables of the cycles used, trying to reduce the rate of destroyed exergy in the process. The commercial simulator Hysys® (version 3.2) was used to obtain thermodynamic properties of the process streams and to perform mass and energy balances. The application of new operational conditions in these cycles resulted in a reduction of about 13% of the losses of exergy for the refrigeration system of the process.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Many chemical processes use large scale refrigeration systems that generate cold utilities which are essential in different stages of the process. Some important examples of these processes are: the production of polyethylene, polypropylene, PVC, PET, ethylene and propylene. These refrigeration systems are great energy consumers and the costs of the compression and condensation steps have a great impact on the cost of the final products. Therefore, it is very important that these refrigeration cycles operate in an optimized way in order to reduce production costs.

Ethylene and propylene, obtained from the pyrolysis of naphtha, are two of the most important products in the petrochemical industries. Nowadays almost 60% of the ethylene world production use naphtha as raw material and in Brazil this percentage is 90% [1], used to produce 3.7 million tons of ethylene per year and 36% of this are produced by Quattor Petrochemical Co. (former Petroquímica União – PQU), located in the Petrochemical Pole of Capuava, in Santo André (Brazil).

The exergetic analysis is a thermodynamic tool that can be used to evaluate the performance of refrigeration cycles determining the magnitude and location of process irreversibilities (losses of energy quality), making possible to study the changes of operational

variables of the process, aiming an economy of energy consumption. With this analysis it is possible to evaluate the individual performance of each equipment or the general performance of the entire process. The exergetic analysis has been applied with great success by many authors in different processes [2–14].

In this context, the goal of this work is to perform the exergetic analysis of the refrigeration cycles used in ethylene and propylene production process to produce cold utilities which are then used in the condensers of the distillation columns. This analysis identifies and quantifies the exergy losses (irreversibilities) with which it is possible to propose changes in the operational conditions of the refrigeration cycle, minimizing the rates of destroyed exergy in the process.

2. Methodology

The methodology used in this work was divided in three steps: simulation and validation of the industrial process of ethylene and propylene production, using industrial data from Quattor Petrochemical Co.; simulation and validation of the refrigeration cycles used to produce cold utilities for the process and finally, exergetic analysis of the process. Each one of these steps is detailed as follows.

3. Process simulation and validation

A simulation of the cold site of an ethylene and propylene industrial plant was performed in order to reproduce the process

* Corresponding author. Tel.: +55 19 35213950; fax: +55 19 35213894.

E-mail addresses: francinemf@feq.unicamp.br (F.M. Fábrega), jakelinerossi@gmail.com (J.S. Rossi), dangelo@feq.unicamp.br (J.V.H. d'Angelo).

Nomenclature			
\dot{m}	mass flow (kg/h)	R	universal constant of ideal gases = 8.314472 (L kPa)/(K mol)
\dot{Q}	rate of heat transfer (kJ/h)	v	molar volume (L/mol)
\dot{W}	rate of work (kJ/h)	ω	acentric factor
ε	exergetic efficiency	Subscripts	
Ex	rate of exergy (kJ/h)	o	reference state
E_K	kinetic energy (kJ/h)	kin	kinetic
E_P	potential energy (kJ/h)	comp	compressor
h	specific enthalpy (kJ/kg)	cv	control volume
P	pressure (kPa)	D	destroyed
s	specific entropy (kJ/kg.K)	in	intlet stream
T	temperature (K)	phy	physical
V	volume (m ³)	j	matter stream
g	acceleration of gravity (m/s ²)	mix	mixer
v	velocity (m/s)	pot	potential
h	height (m)	che	chemical
T_C	critical temperature (K)	out	outlet stream
P_C	critical pressure (kPa)	val	valve
T_R	reduced temperature ($=T/T_C$) (K)	E	evaporator

used at Quattor's industrial site composed by six distillation columns (Fig. 1 shows the flowchart of the ethylene and propylene production plant used in the simulation). The company has provided industrial data which were used to validate the simulation. These data as well as the temperatures obtained from the simulator can be seen in Table 1 for comparison of simulation performance. A more detailed description of the production process of ethylene and propylene may be found in the book of Chauvel and Lefebvre [15].

The industrial process described in Fig. 1 uses cracked naphtha as raw material. The process starts with a demethanizer column that separates hydrogen and methane in the top stream and this is the only column that has four feed streams, all the others in the process have only one feed stream. The bottom stream is sent to the deethanizer column that removes C2 compounds in the top of the column, which are sent to the ethylene/ethane splitter and the bottom products are sent to the depropanizer column which separates C3 compounds in the top of the column, which follows to the propylene/propane splitter. Bottom products of the depropanizer column are sent to the debutanizer column where C4 and C5 compounds are separated. Finally, in the splitter columns, the most important products of the plant, ethylene and propylene, are obtained with a high purity degree. The cold utilities used in the condensers of the demethanizer, deethanizer and ethylene/ethane splitter columns are produced in the refrigeration system of the process (streams 7, 12 and 41 in Fig. 1). In the other columns (depropanizer, debutanizer and propylene/propane splitter) the cold utility used in the condensers is cold pressurized water (streams 17, 20 and 39 in Fig. 1).

Hydrogenation reactions are used in the process in order to increase ethylene and propylene production. Equilibrium reactors were used in this simulation to perform these reactions. The composition of cracked naphtha was taken from [16] and it is shown in Table 2.

The commercial simulator HYSYS® version 3.2 from Aspen Technology was used to generate simulated data. The fluid package chosen in the simulator for the determination of thermodynamic properties was the Peng–Robinson equation of state [17]. In their paper they have tried to present a cubic equation of state that was able to predict with great accuracy P - V - T properties

of coexisting phases in vapor–liquid equilibrium, trying to achieve better results than the ones obtained with the existing equations.

In the development of this equation, Peng and Robinson were seeking for the following basic goals: the parameters should be expressible in terms of the critical properties (P_C and T_C) and acentric factor (ω); the model should provide a good accuracy near the critical point, particularly for calculations of the compressibility factor and liquid density; mixing rules should not employ more than a single binary interaction parameter, which should be independent of temperature, pressure and composition and finally, the equation should be applicable to all calculations of all fluid properties in natural gas processes. This equation of state is generally superior in predicting the liquid densities of many materials, especially nonpolar gases, when compared to the Soave–Redlich–Kwong equation. In the case of pure hydrocarbons, this equation presents an excellent accuracy for predicting thermodynamic properties, according to many other works [18–20].

Peng–Robinson equation of state is given by Equation (1):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1)$$

where a and b are the parameters of the equation of state, given by Equations (2) and (3).

$$a = \frac{0.45724R^2T_C^2}{P_C} \left[1 + f(\omega)(1 - T_R^{1/2}) \right]^2 \quad (2)$$

$$b = \frac{0.0778RT_C}{P_C} \quad (3)$$

$$f(\omega) = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4)$$

It is important to emphasize that the simulation of the ethylene and propylene process was necessary to obtain the thermal duties in the condensers of the columns, enabling the refrigeration cycle simulation. The operational conditions obtained by the simulator were compared with industrial data and their relative error, calculated by Equation (5), were smaller than 6%.

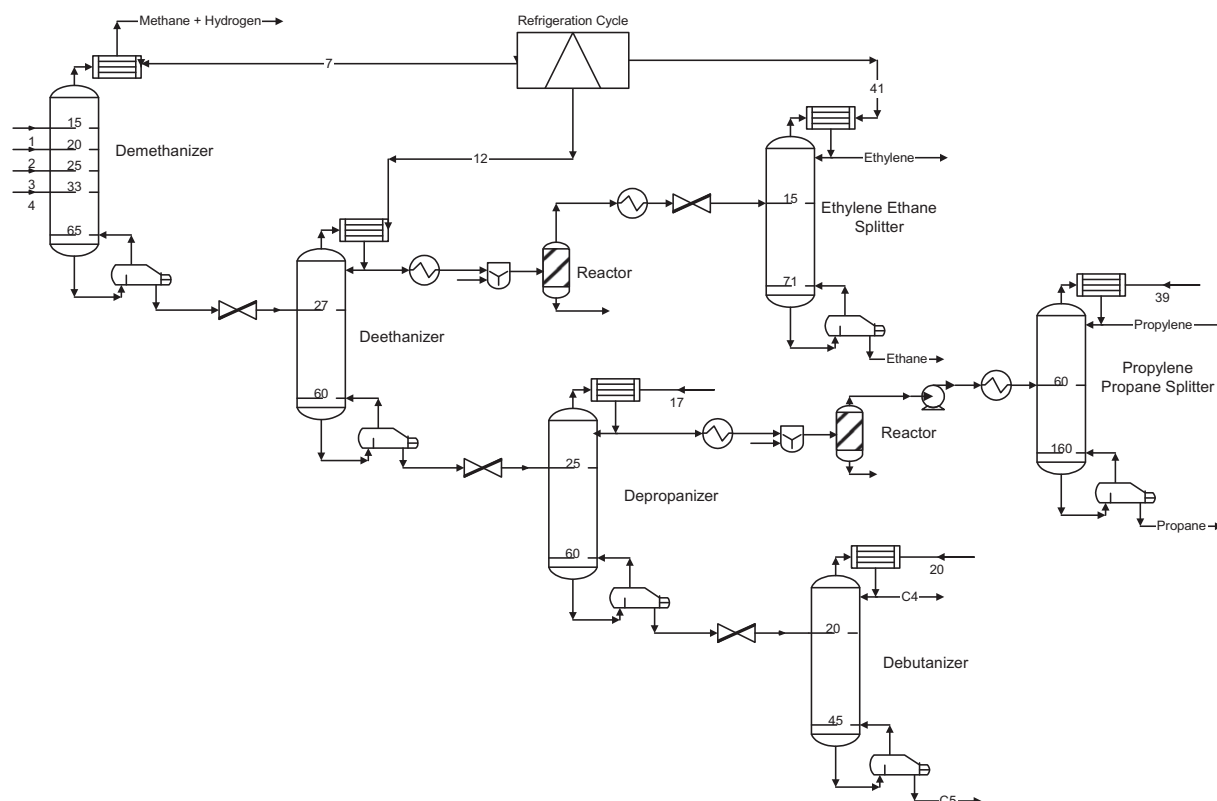


Fig. 1. Flowchart of the ethylene and propylene production plant at Quattor used in the simulation.

$$\text{relative error (\%)} = \left| \frac{\text{industrial-simulated}}{\text{industrial}} \right| \cdot 100 \quad (5)$$

4. Simulation of refrigeration cycles

The second step of the methodology was the simulation of the refrigeration system based on the one from Quattor where ethylene and propylene are used as refrigerants. All operational conditions were provided by the company and are presented in Tables 3 and 4. It is relevant to point out that this refrigeration cycle is an integrated cycle, very complex, containing valves, compressors, separators, heat exchangers and several mixers, as shown in Figs. 2 and 3. The cycle presented in Fig. 2 uses ethylene as refrigerant and supplies the cold utilities for the condenser of the demethanizer column. The one in Fig. 3 uses propylene to produce a stream of cold utility for the condensers of the deethanizer and ethylene-ethane splitter columns.

Thermodynamic properties of all streams of the process, necessary for the calculation of the destroyed exergy in the refrigeration cycle, were obtained via simulation using HYSYS[®]. It is important to say that the heat exchanger “CW” uses pressurized water at 5 bar, as cold utility, with an inlet temperature of 29.50 °C (302.65 K) and outlet temperature 49.00 °C (322.15 K).

Tables 3 and 4 show the operational conditions provided by Quattor Petrochemical. These data were used to input data into the simulator in order to perform a simulation as close as possible from the real process. The process streams indicated in these tables may be seen in Figs. 2 and 3 respectively.

Table 5 shows the relative error of refrigerant mass flow and compressor power between industrial data (provided by Quattor) and the values obtained from simulations. In this comparison the variables of the ethylene cycle were used as input data, analyzing as output data the ones from the propylene cycle. For both variables the relative error obtained by Equation (1) was smaller than 10%, making possible to conclude that the simulation has shown good agreement.

Table 1
Industrial data from Quattor⁽¹⁾ and simulated data from Hysys⁽²⁾ for the process.

Distillation column	Number of trays ⁽¹⁾	Feed tray ⁽¹⁾	Temperature in top tray (K)			Pressure in top tray (kPa) ⁽¹⁾
			Quattor ⁽¹⁾	Simulation ⁽²⁾	Relative error (%)	
Demethanizer	65	15; 20; 25 and 33	176.15	175.15	0.57	3500
Deethanizer	60	27	262.15	262.85	0.27	2650
Ethylene and Ethane Splitter	71	15	243.15	242.25	0.37	1910
Depropanizer	60	25	288.15	284.95	1.11	780
Propylene and Propane Splitter	120	60	313.15	295.35	5.68	1090
Debutanizer	45	20	315.15	304.45	3.40	340

Table 2
Cracked naphtha composition at 288.15 K and 4000 kPa pressure [16].

Components	Composition (molar fraction)
Hydrogen	0.3410
Methane	0.0421
Ethylene	0.3350
Ethane	0.2628
Acetylene	0.0040
Propylene	0.0070
Propane	0.0010
Propadiene	0.0010
1-Butene	0.0005
13-Butadiene	0.0040
n-Butane	0.0005
n-Pentane	0.0010

Mafi et al. [8] also performed an exergetic analysis of a similar refrigeration system for the same process (ethylene and propylene production) but they did not mention if their case study is a real process or not. They have used in their propylene refrigeration system three temperature levels (5 °C, –20 °C and –35 °C) and in the ethylene refrigeration system they used two temperature levels (–65 °C and –101 °C). In this work a real industrial process (from Quattor Petrochemical Co.) was studied and simulations were validated comparing the results obtained with the ones from the industry and some different temperature levels were used: four (18 °C, 4 °C, –24 °C and –40 °C) for the propylene system and three (–55 °C, –75 °C and –101 °C) for the ethylene system; which makes the refrigeration systems of this work a little bit more complex.

5. Exergetic analysis

The third step of the methodology used in this work is the exergetic analysis. In thermodynamics, the exergy of a system is defined as the maximum work possible to obtain from a system during a process that brings this system into equilibrium with its surroundings (which is at a reference state with a temperature T_0 and a pressure P_0). After the system and its surroundings reach equilibrium, the exergy of the system will be zero [11]. In an exergy balance, the so called “destroyed” exergy represents the real loss in the quality of energy that cannot be identified by means of an energy balance, since a conservation of energy will always be considered [21]. Exergetic analysis has been used by many authors to perform the evaluation of the efficiency of industrial process [7–14]. To perform the exergetic analysis an electronic spreadsheet was used in this work.

The exergy may be split into four components (physical, chemical, potential and kinetic) as shown in Equation (6).

Table 3
Operational conditions provided by Quattor for the heat exchangers of the ethylene cycle (Fig. 2).

Process Stream	Equipment	Exit Temperature (K)
1	CW	471.35
2	CW	313.15
3	Heat Exchanger A	298.15
4	Heat Exchanger B	281.15
5	Heat Exchanger C	253.15
6	Heat Exchanger D	236.15
7	Separator, –55 °C	218.15
12	Separator, –75 °C	198.15
18	Separator, –101 °C	172.15
28	Compressor Stage 1	346.29
29	Compressor Stage 2	613.75
30	Compressor Stage 3	517.95

Table 4
Operational conditions given by Quattor for the heat exchangers of the propylene cycle (Fig. 3).

Stream	Equipment	Exit Temperature (K)
2	CW	313.15
8	Heat Exchanger A	291.15
15	Heat Exchanger B	277.15
23	Heat Exchanger C	249.15
31	Heat Exchanger D	233.15
3	Separator, +18 °C	291.15
7	Separator, +4 °C	277.15
14	Separator, –24 °C	249.15
22	Separator, –40 °C	233.15

$$Ex = Ex_{\text{phy}} + Ex_{\text{che}} + Ex_{\text{pot}} + Ex_{\text{kin}} \quad (6)$$

When evaluated relative to the environment, the kinetic and potential energies of a system are in principle fully convertible to work as the system is brought to rest relative to the environment, and so they correspond to the kinetic and potential exergies, respectively, as shown in Equations (7) and (8).

$$Ex_{\text{kin}} = E_K = \frac{\dot{m}v^2}{2} \quad (7)$$

$$Ex_{\text{pot}} = E_P = \dot{m}gh \quad (8)$$

Some assumptions were adopted to perform exergetic analysis, which are: all systems are operating at steady state; variation of potential and kinetic energies in all equipments are neglected; there are not chemical reactions or changes in the refrigerant composition and all equipments operate adiabatically. With these assumptions potential, kinetic and chemical exergies are null, remaining only the physical exergy.

In order to prove that kinetic and potential exergy components may be neglected in this work, two control volumes in the ethylene cycle – the compressor (considering the three stages) and one heat exchanger (CW) – see Fig. 2, were analyzed using the First Law of Thermodynamics, to evaluate the variation of kinetic and potential energy (since they correspond to kinetic and potential exergy components). In this analysis, a basis of calculation that considered these components of energy as being only 1% of the entire work consumed in the compressor and 1% of the enthalpy variation of one of the streams in the heat exchanger, was used. With this procedure it is possible to show that the variation of height and velocity in these control volumes needed to be very high, more than they are in a real process, in order to be significant. For example it is impossible to build a compressor of 468 m high, so if it is much smaller than this, certainly the potential energy may be neglected. The same observation is valid for kinetic energy. The results of this analysis are presented in Table 6. This is a common procedure adopted in many other works that used exergetic analysis [7–14].

So Equation (6) may be reduced to Equation (9) as follows.

$$Ex_{\text{phy}} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (9)$$

where h is the specific enthalpy (kJ/kg), s is the specific entropy (kJ/kg.K), both evaluated at T and P of each process stream; h_0 and s_0 are, respectively, the specific enthalpy and specific entropy evaluated at the reference state, which in this paper are $T_0 = 298.15$ K and $P_0 = 100$ kPa.

Equation 10 presents the complete exergy balance of any system [22]. When an accumulation of exergy occurs in the system, the derivation term is employed to represent the rate of increasing or decreasing exergy in the system.

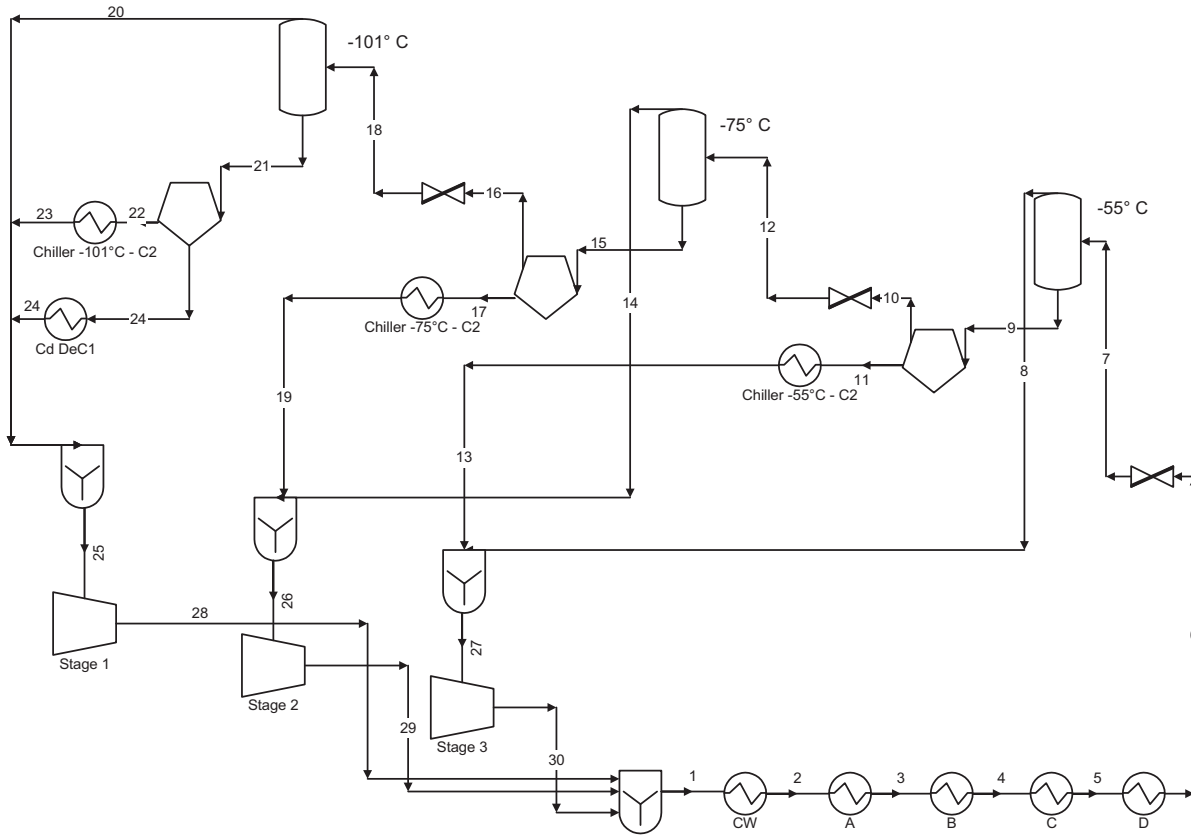


Fig. 2. Refrigeration system with ethylene as refrigerant.

$$\frac{dEx_{cv}}{dt} = \sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W}_{cv} - P_o \frac{dV_{cv}}{dt} \right) + \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{in} - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{out} - \dot{Ex}_D \quad (10)$$

where: dEx_{cv}/dt : represents the time rate of change of the exergy of the control system; $\sum_{j=1}^n (1 - T_o/T_j) \dot{Q}_j$: this sum represents the exergy transfer associate with heat transfer considering that \dot{Q}_j represents the time rate of heat transfer at the location on the boundary where the instantaneous temperature is T_j ; $\dot{W}_{cv}(\dot{W}_{cv} - P_o dV_{cv}/dt)$: where \dot{W}_{cv} represents the time rate of energy transfer by work, other than flow work. The accompanying availability transfer is given by $(\dot{W}_{cv} - P_o dV_{cv}/dt)$, where dV_{cv}/dt is the time rate of change of volume. $(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i)_{in}$: this term accounts for the time rate of exergy transfer accompanying mass flow and flow work at the inlet of the system. $(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i)_{out}$: this term accounts for the time rate of exergy transfer accompanying mass flow and flow work at the outlet of the system. \dot{Ex}_D : finally, this term accounts for the time rate of exergy destruction due to irreversibilities within the control volume.

In this work the process is considered to be operating at steady state conditions, so the terms related to variation with time are null [5,6,22]. Also all components of the cycle are considered to be adiabatic, so there are no losses of energy due to heat transfer between the system and its surroundings. With these assumptions Equation 10 may be rewrite leading to Equation 11 as follows.

$$\dot{Ex}_D = -\dot{W}_{cv} + \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{in} - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{out} \quad (11)$$

The term of the exergy transfer associated to work transfer (\dot{W}_{cv}) is used only in the exergetic balance of compressors. So, for the other components of the cycle, except compressors, the quantity of destroyed (dissipated) exergy may be calculated by Equation (12).

$$\dot{Ex}_D = \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{in} - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{out} \quad (12)$$

Through the exergetic analysis it was possible to identify and quantify the losses of exergy in the entire system and then it is possible to propose some changes in the operational variables of the refrigeration cycle in order to reduce these losses. The current operational conditions and the new proposed ones were evaluated based on the exergetic efficiency theory, which is presented in more details by [5,6,11,23].

6. Results and discussion

In the exergetic analysis of the system, after the identification and quantification of the exergy losses, some operational variables of the refrigeration cycle were changed, trying to reduce these losses.

Fig. 4 shows the rate of destroyed exergy for both ethylene and propylene cycles, considering the simulated process and actual

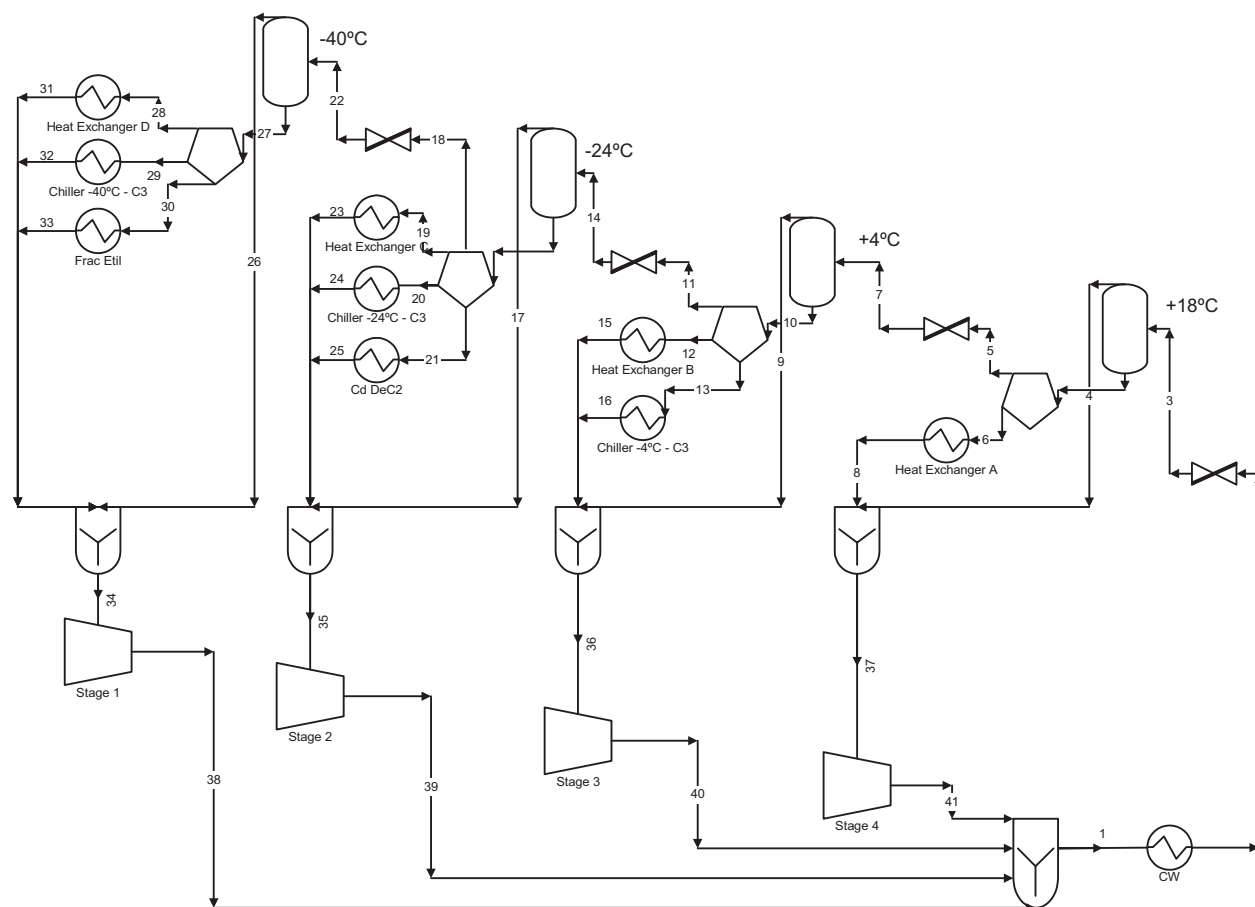


Fig. 3. Refrigeration system with propylene as refrigerant.

operational conditions. The high destruction of exergy observed in the mixers of the ethylene cycle is due the fact that an uncontrolled mixing of the streams is done, without considering their potential to produce work, since they have different temperatures and pressures, resulting in a great loss of exergy. It is important to comment that in the ethylene cycle it was possible to make some changes in the operational variables in order to perform a sensitivity analysis to evaluate their influence on the exergy losses. In the propylene cycle, the sensitivity of these variables is too high, so they cannot be changed randomly, showing that this should be done in a more systematic way, such as by an optimization method. That is why this work has focused in the analysis of the ethylene cycle.

When trying to propose new operational conditions the major objective was the reduction of destroyed exergy in the mixers, since

they are responsible for the greatest losses. To reach this it is necessary to reduce the great difference of temperature and pressure between the streams that feed the mixer, since the existing potential between them is lost without producing work, which means that a lot of exergy is lost. Then the temperatures in the outlet streams of the compressors (streams 28, 29 and 30 – Fig. 2) were changed, causing, consequently a change in their pressures. It is not possible to change pressure in stream 30 because this is a constraint of the process. Some tests changing these variables were performed and Table 7 presents the best set of operational conditions (temperatures and pressures), from the ones tested that led to a minimum exergy loss.

Table 5
Relative error of industrial and simulated data.

		Ethylene Cycle	Propylene Cycle
Refrigerant mass flow (kg/h)	Industrial (Quattor)	78 500	545 000
	Simulated (Hysys)	78 500 ^a	600 000
	Relative error (%)	–	9.17
	Industrial (Quattor)	10	35
Compressor power (MW)	Simulated (Hysys)	10 ^a	36
	Relative error (%)	–	2.78

^a input data used in the simulator.

Table 6
Analysis of the influence of kinetic and potential energy in control volumes of ethylene refrigeration cycle.

	Compressor	Heat Exchanger (CW)
Work (kJ/h)	3.6×10^7	–
ΔH_{12} ethylene stream (kJ/h)	–	25.6×10^6
ΔE_C (kJ/h)	3.6×10^5	25.6×10^4
Δv^2 – necessary variation of square velocity between inlet and outlet streams (m^2/s^2)	9172	3242
ΔE_P (kJ/h)	3.6×10^5	25.6×10^4
Δh – necessary variation of height between inlet and outlet streams (m)	468	165

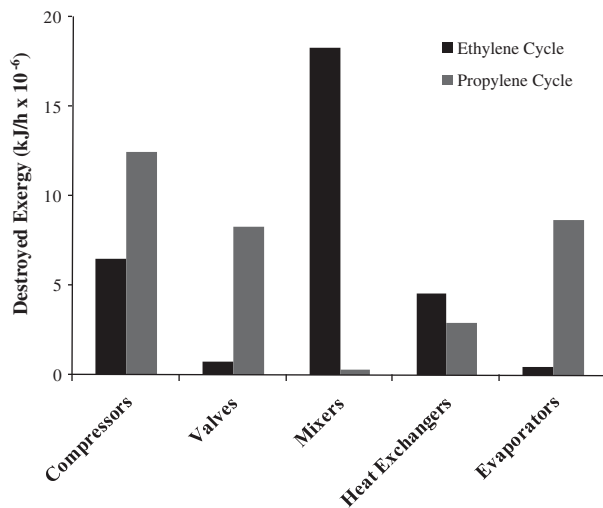


Fig. 4. Rate of destroyed exergy in the ethylene and propylene cycles.

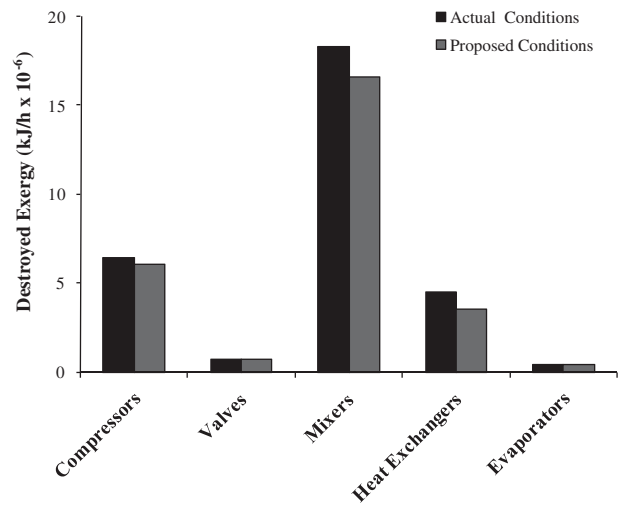


Fig. 5. Destroyed exergy in the ethylene cycle: current and proposed operational conditions.

After proposing new operational conditions, another exergetic analysis was made and the best set of variables shown in Table 7 caused a decrease of 13% in the exergetic losses in the entire system. The exergetic losses for the compressor, heat exchanger and 4 mixers were also reduced for the ethylene cycle in 12.0%, 18.9% and 19.6%, respectively, as shown in Fig. 5.

In this work the concept of exergetic efficiency [24] was defined as the ratio between the sum of the exergy of output streams and the sum of the exergy of input streams (material, heat and/or work) of a particular control volume according to Equation (13).

$$\varepsilon = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \dot{E}x_i \right)_{\text{out}}}{\left(\sum_{i=1}^n \dot{E}x_i \right)_{\text{in}}} \quad (13)$$

The calculation of the exergetic efficiency allows: the qualification of energy, making possible to select the most efficient energy source in a particular case; the identification of specific sites where exergetic losses (irreversibility) occur and, consequently, the conditions for process improvement; and finally an optimization of the processes.

Table 8 shows the exergetic efficiency for the equipments of the ethylene cycle that have presented a significant variation in their efficiency, emphasizing that the compressor efficiency was calculated considering the three stages of compression as just one compressor. The exergetic efficiency was calculated using Equations 14, 15, 16 and 17 respectively for compressors, valves, mixers, heat exchangers and evaporators.

Table 7

Actual and final proposed conditions in the temperatures of mixers in the ethylene cycle (Fig. 2).

Stream	Equipment	Actual conditions		Final proposed conditions	
		T (K)	P (kPa)	T (K)	P (kPa)
28	Compressor Stage 1	518.00	34 375	514.20	36 942
29	Compressor Stage 2	613.75	66 014	553.10	39 984
30	Compressor Stage 3	346.24	1588	383.10	1588

$$\varepsilon_{\text{comp}} = \frac{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{\text{in}} - \left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{\text{out}}}{\dot{W}_i} \quad (14)$$

$$\varepsilon_{\text{val}} = \frac{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{\text{out}}}{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{\text{in}}} \quad (15)$$

$$\varepsilon_{\text{mis}} = \frac{\dot{m}_{\text{out}} Ex_{\text{out}}}{\left(\sum_{i=1}^m \dot{m}_i Ex_i \right)_{\text{in}}} \quad (16)$$

$$\varepsilon_E = \frac{(\dot{m}_{\text{out}} Ex_{\text{out}} - \dot{m}_{\text{in}} Ex_{\text{in}})_{\text{cold stream}}}{(\dot{m}_{\text{in}} Ex_{\text{in}} - \dot{m}_{\text{out}} Ex_{\text{out}})_{\text{hot stream}}} \quad (17)$$

It was also observed that the destruction of exergy in the heat exchanger of the ethylene cycle was reduced to approximately zero, but an acceptable temperature difference between the streams was kept. It is important to emphasize that the change in operational conditions involving evaporators and expansion valves requires a more specific study such as the use of an optimization method, for example, the application of the thermoeconomic optimization methodology by [25], because it will be necessary to implement changes in the operational conditions following a systematic way and not just a trial and error procedure.

The coefficient of performance, COP, is a fundamental parameter in the analysis of refrigeration systems, helping to indicate parameters that have great influence over the energetic performance of the cycle. It is defined by the relation between the sum of

Table 8

Exergetic efficiency for the ethylene cycle (actual and proposed conditions).

Equipment	Actual Conditions (%)	Proposed Conditions (%)
Compressor	82.10	81.60
Mixer (MIX – 100)	56.80	58.00
Heat Exchange (E – 101)	81.30	84.70

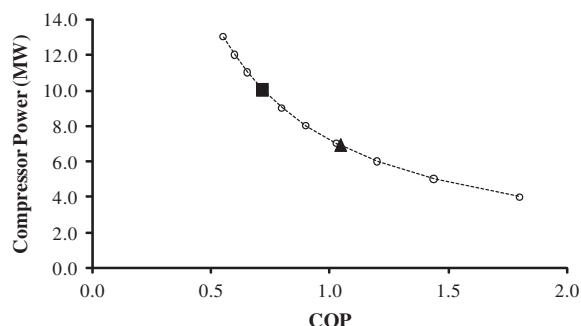


Fig. 6. Influence of compressor power in COP.

the rate of heat removed from the hot fluid in all the evaporators and the sum of the rate of work done by all the compressors of the cycle.

In this work, calculations of the COP for the refrigeration cycles were performed before and after the changes in the operational conditions and an increase of more than 31% in the value of the COP could be observed. The influence of compressor power in the ethylene refrigeration cycle was also studied. As shown in Fig. 6 it can be observed that the decrease in the compressor power causes great influence in the COP, increasing it. It is important to remember that the application of an optimization technique is needed to evaluate the ideal compressor power. The black square in Fig. 6 indicates the value of compressor power (10.0 MW) considering actual conditions of the cycle and the black triangle indicates the value of compressor power (6.9 MW) after the implementation of the new operating conditions.

7. Conclusions

In this paper an exergetic analysis of the refrigeration cycles of ethylene and propylene production process was performed to identify and quantify exergetic losses in this system, and then new operational conditions were proposed for the refrigeration cycles in order to reduce these losses.

The simulations done for the ethylene and propylene production process involving the distillation columns and the refrigeration cycles were compared with current industrial data and a good agreement between industrial and simulated data was obtained, showing that the methodology adopted is reliable for the purpose of an exergetic analysis of the system.

Through the exergetic analysis it was observed that the highest rates of destroyed exergy were concentrated in the mixers (40%), compressors (22%) and in the heat exchangers (20%). New operational conditions for the ethylene cycle were proposed and with them it is possible to reduce the total destroyed exergy in approximately 13% for the entire refrigeration system. These new conditions were proposed considering real industrial possibilities and limitations.

It is relevant to say that changes of operational conditions require also a specific study such as the use of an optimization method, for example, the application of thermoeconomic optimization methodology, because it will be necessary to implement changes in the operational conditions following a systematic way and not just a trial and error procedure.

The methodology applied has shown to be appropriate to improve the performance of the industrial process, but there are

some limitations to be considered when implementing this methodology, since some modifications of conditional operations may be not possible for an industrial process in operation. The exergetic analysis is more suitable for design process.

The calculations of the COP for the refrigeration cycles were performed before and after the changes in the operational conditions and an improvement of more than 31% in the COP could be observed. It was also analyzed the influence of compressor power in the COP of ethylene refrigeration cycle.

Acknowledgments

The authors would like to thank Chem. Eng. Reinaldo Antônio Cardoso and Quattor Petrochemical Co. (former PQU) for their support in the development of this work.

References

- [1] Abiquim – Associação Brasileira da Indústria Química. Ethylene world production use naphtha as raw material and in Brazil. See also. Campinas, SP: ABIQUIM, <http://www.abiquim.org.br>; 2009.
- [2] Ouadha A, En-Nacer M, Adjout L, Imine O. Exergy analysis of a two-stage refrigeration cycle using two natural substitutes of HCFC22. *International Journal of Exergy* 2005;2(1):14–30.
- [3] Araújo AB, Brito RP, Vasconcelos LS. Exergetic analysis of distillation processes – a case study. *Energy* 2007;32(7):1185–93.
- [4] Hinderink AP, Kerkhof FPJM, Lie ABK, De Swaan J, Arons J, Van Der Kooij HJ. Exergy analysis with a flowsheeting simulator – I. Theory; calculating exergies of material streams. *Chemical Engineering Science* 1996;51(20):4693–700.
- [5] Szargut J, Morris DR, Steward FR. Exergy analysis of a thermal, chemical and metallurgical processes. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1988.
- [6] Ahern JE. The exergy method of energy systems analysis. Toronto: John Wiley & Sons Inc; 1980.
- [7] Morosuk T, Tsatsaronis G. A new approach to the exergy analysis of absorption refrigeration machines. *Energy* 2008;33(6):890–907.
- [8] Mafi M, Naeynian SM, Amidpour M. Exergy analysis of multistage cascade low temperature refrigeration systems used in olefin plants. *International Journal of Refrigeration* 2009;32(2):279–94.
- [9] Wang Q, Yanzhong L, Xi C. Exergy analysis of liquefied natural gas cold energy recovering cycles. *International Journal of Energy Research* 2005;29(1):65–78.
- [10] Yumrutaş R, Kunduz M, Kanoglu M. Exergy analysis of vapor compression refrigeration systems. *Exergy, an International Journal* 2002;2(4):266–72.
- [11] Kotas TJ. The exergy method of thermal plant analysis. Malabar: Butterworths; 1995.
- [12] Kwak H-Y, Kim D-J, Jeon J-S. Exergetic and thermoeconomic analyses of power plants. *Energy* 2003;28(4):343–60.
- [13] Rivero R, Rendón C, Gallegos S. Exergy and exergoeconomic analysis of a crude oil combined distillation unit. *Energy* 2004;29(12–15):1909–27.
- [14] Yang JL, Ma YT, Guan HQ. Exergy analysis of transcritical carbon dioxide refrigeration cycle with an expander. *Energy* 2005;30(7):1162–75.
- [15] Chauvel A, Lefebvre G. Petrochemical processes – synthesis – gas derivatives and major hydrocarbons. New York: Gulf Publishing Company; 1989.
- [16] Kaiser V, Heck G, Mestrallet J. Optimize demethanizer pressure for maximum ethylene recovery. *Hydrocarbon Processing* 1979;58(6):115–21.
- [17] Peng D-Y, Robinson DB. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 1976;15(1):59–64.
- [18] Brown JS. Predicting performance of refrigerants using the Peng–Robinson equation of state. *International Journal of Refrigeration* 2007;30:1319–28.
- [19] Stegou-Sagia A, Kakatsios X, Damanakis M. Ozone friendly binary blends R 32/ R 134a and the ternary R 407b. *Energy* 2004;29:2537–52.
- [20] Artemenko S, Mazur V. Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures. *International Journal of Refrigeration* 2007;30(5):831–9.
- [21] Tsatsaronis G. Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 1993;19(3):227–57.
- [22] Moran MJ, Shapiro HN. Fundamentals of engineering thermodynamics. 6th ed. Toronto: John Wiley & Sons, INC; 2007.
- [23] Mehroooya M, Jarrahan A, Pishvaei MR. Simulation and exergy-method analysis of an industrial refrigeration cycle used in NGL recovery units. *International Journal of Energy Research* 2006;30(15):1336–51.
- [24] Bejan A, Tsatsaronis G, Moran M. Thermal design & optimization. New York: Wiley-Interscience; 1996.
- [25] Lozano MA, Valero A. Theory of exergetic cost. *Energy* 1993;18(9):939–60.